

# Mestrado Integrado em Engenharia Química

## *Reciclabilidade do metaborato de sódio a borohidreto de sódio com vista à produção de hidrogénio para células de combustível do tipo PEM (Proton Exchange Membrane)*

### Tese de Mestrado

por

**Ana Patrícia do Couto Pereira**

Desenvolvida no Centro de Estudos de Fenómenos de Transporte (CEFT)

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Supervisora: Professora Doutora Alexandra M. P. S. F. Rodrigues Pinto

Co-Supervisora: Mestre Maria Josefina F. Ferreira



**Departamento de Engenharia Química**

Julho 2015



## Agradecimentos

Começo por agradecer à minha supervisora, Professora Doutora Alexandra Rodrigues Pinto, e ao grupo de investigação Centro de Estudo de Fenómenos de Transporte (CEFT), pela oportunidade de fazer parte deste projeto.

À minha co-supervisora, Mestre Maria Josefina Ferreira, pela constante supervisão, disponibilidade e preocupação, bem como pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Doutor Duncan Fagg, do Departamento de Engenharia Mecânica da UA, pela cedência de duas gramas de hidreto de magnésio.

À Doutora Olga Nunes, do DEQ-FEUP, e ao Doutor Anthony Danko, do DEMM-FEUP, pela oportunidade de utilização da “*glovebox*”.

À Doutora Olívia Salomé Soares, do Laboratório Associado LSRE/LCM, pela assistência providenciada aquando das minhas experiências laboratoriais com o moinho de esferas (“*ball milling*”).

À Eng<sup>a</sup> Maria João Bastos, do DEMC-UA, pela assistência providenciada na análise do produto de reação por Difração de Raios-X (XRD).

À minha família, especialmente aos meus pais e ao meu irmão por todo o apoio e amor prestados nestes cinco anos e em toda a minha vida. Vocês são a minha base.

Às minhas melhores amigas, por todos os bons momentos partilhados e por estarem sempre presentes mesmo quando a disponibilidade é pouca.

Por último mas não em último, àquela pessoa especial, por todo o amor, paciência e apoio.



## Resumo

Com o crescimento populacional e o risco de escassez dos combustíveis fósseis, são precisas alternativas energéticas capazes de satisfazer as crescentes necessidades de procura de energia mundiais. Assim, o hidrogénio apresenta-se como opção devido ao seu elevado poder energético; contudo é preciso encontrar métodos economicamente viáveis para a sua produção em grande escala.

O hidrogénio pode ser originado através da hidrólise do borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), que tem como únicos produtos de reação o metaborato de sódio ( $\text{NaBO}_2$ ) e o hidrogénio ( $\text{H}_2$ ). Este último pode ser utilizado como combustível em células de combustível do tipo PEM, produzindo energia elétrica para aplicações portáteis como computadores ou telemóveis. Mas, para fechar o ciclo desta forma particular de produzir hidrogénio sob demanda, é necessário regenerar o  $\text{NaBH}_4$ , a partir do  $\text{NaBO}_2$ .

A presente Tese de Mestrado procurou investigar os processos mais usados para regenerar o  $\text{NaBH}_4$  a partir do  $\text{NaBO}_2$ : o processo eletroquímico e o processo de “ball milling”. O processo de “ball milling” é um método mecano-químico no qual os reagentes são moídos num pó muito fino, devido ao impacto causado pelas esferas existentes no moinho reacional, e que leva à formação de novos produtos, sem a necessidade de operar a temperaturas ou pressões elevadas. No método eletroquímico, a reciclabilidade é feita numa célula eletroquímica, constituída por um ânodo, um cátodo e uma membrana seletiva.

O trabalho experimental da Tese baseou-se apenas no método de “ball milling”, pela reação do metaborato de sódio di-hidratado ( $\text{NaB(OH)}_4$ ) com hidreto de magnésio ( $\text{MgH}_2$ ), em atmosfera inerte. Os parâmetros selecionados para estudo foram um tempo de reação de 60 min e uma razão molar entre os reagentes de 2,07 : 1. O produto final, resultante do “ball milling”, foi analisado por difração de raios-X. Concluiu-se que, para o tempo de “milling” efetivamente ocorrido, interrompido cinco minutos após o início da reação, devido à deteção de fuga de  $\text{H}_2$  (comprometedora do funcionamento do moinho “ball milling” MM200 da Restch em segurança), não foi possível regenerar  $\text{NaBH}_4$  a partir do  $\text{NaB(OH)}_4$ .

Estudou-se a *viabilidade comercial* do processo experimental, chegando-se a um valor aproximado total (consumíveis, equipamento e *setup*) de €15.000 euros para a regeneração do borohidreto de sódio, em pequena escala.

**Palavras-chave:** Economia do hidrogénio, borohidreto de sódio, metaborato de sódio, reciclabilidade, “ball milling”.



## Abstract

With population growth and the risk of shortage of fossil fuels, alternative energy sources are needed capable of meeting the growing global energy demand needs. Thus, the hydrogen is presented as an option due to its high energy content; however we need to find cost-effective methods for large scale production.

Hydrogen can be derived by hydrolysis of sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ), whose only reaction products are sodium metaborate ( $\text{NaBO}_2$ ) and hydrogen ( $\text{H}_2$ ). The latter can be used as a fuel in a PEM fuel cell, producing electricity for portable applications such as laptops or mobile phones. But, to close the cycle of this particular way of producing hydrogen on demand, it is necessary to regenerate the  $\text{NaBH}_4$  from  $\text{NaBO}_2$ .

The present Master Thesis sought to investigate the processes commonly used to regenerate the  $\text{NaBH}_4$  from  $\text{NaBO}_2$ : the electrochemical process and the “*ball milling*”. The “*ball milling*” process is a mechano-chemical method in which the reactants are milled in a very fine powder due to the impact caused by the spheres in the mill, which leads to the formation of new products, without the need to operate at high temperatures or pressures. In the electrochemical method, the recyclability is made in an electrochemical cell, comprising an anode, a cathode and a selective membrane.

The experimental work was focused only on the “*ball milling*” method, by the reaction of sodium metaborate dihydrate ( $\text{NaB(OH)}_4$ ) with magnesium hydride ( $\text{MgH}_2$ ), in an inert atmosphere. The parameters selected for study were a reaction time of 60 min and the molar ratio between of the reactants of 2,07 : 1. The final product, resulting from the “*ball milling*”, was analysed by X-ray diffraction. It was concluded that for the reaction time used (a limited time because of the risk of jeopardizing the “*ball milling*” equipment - MM200 from Restch), it was not possible to regenerate  $\text{NaBH}_4$  from  $\text{NaB(OH)}_4$ .

The commercial viability of the experimental process was studied, coming to an approximate value of €15.000 for the regeneration of sodium borohydride, in small scale.

**Keywords:** Hydrogen Economy, sodium borohydride, sodium metaborate, recyclability, “*ball milling*”.





## **Declaração**

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 06 de julho de 2015

---

(Ana Patrícia do Couto Pereira)



# Índice

Índice de figuras.....	iii
Índice de tabelas.....	v
Nomenclatura/Glossário .....	vii
1 Introdução .....	1
1.1 O hidrogénio, a sua produção e contentorização .....	1
1.2 As células de combustível .....	3
1.3 A economia do hidrogénio.....	5
1.4 Objetivos do trabalho de Tese .....	7
1.5 Organização da Tese .....	7
2 Estado da Arte.....	9
2.1 Os hidretos químicos como vetores de hidrogénio .....	9
2.2 O borohidreto de sódio como vetor de energia/hidrogénio .....	10
2.3 A hidrólise catalisada do borohidreto de sódio em reator “batch” .....	13
2.4 Fechar o ciclo: a reciclabilidade dos boratos de sódio .....	15
3 A reciclabilidade do metaborato de sódio .....	19
3.1 Processo de moagem com sistema de esferas (“ball milling”) .....	19
3.2 Processo electroquímico .....	22
3.3 Métodos instrumentais de análise para a caracterização dos produtos de reação.....	24
3.4 PARTE EXPERIMENTAL - processo de “ball milling” .....	26
3.4.1 Materiais e Instalação experimental .....	26
3.4.2 Procedimento experimental .....	27
3.4.3 Caracterização do borohidreto de sódio regenerado .....	28
3.4.4 Estudo cinético do borohidreto de sódio regenerado .....	29
4 Resultados e Discussão .....	31
4.1 Reciclabilidade do metaborato de sódio pelo processo de “ball milling” ...	31

4.1.1	Hidrólise catalisada do borohidreto de sódio regenerado.....	33
4.1.2	Viabilidade comercial do processo .....	33
5	Conclusões .....	39
6	Apreciação do trabalho de Tese .....	43
6.1	Objetivos alcançados .....	43
6.2	Limitações e proposta para trabalho futuro.....	43
6.3	Apreciação final .....	44
7	Referências bibliográficas .....	45
	Apêndice A - Exemplos de cálculo .....	51
A.1	Cálculo do teor de hidrogénio em $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	51
A.3	Cálculo das entalpias e energias livres de formação .....	51
A.4	Cálculo das quantidades estequiométricas de $\text{NaBO}_2$ e $\text{MgH}_2$ a utilizar nos ensaios experimentais .....	52
	Apêndice B - Informação Complementar .....	53
B.1	Metas a atingir na capacidade de armazenamento de hidrogénio por parte do borohidreto de sódio .....	53
B.2	Orçamento de reagentes, fornecido pela empresa José Manuel Gomes dos Santos (JMGS) .....	54
	Apêndice C - Procedimentos e equipamentos de regeneração de $\text{NaBH}_4$ via “ <i>ball milling</i> ” presentes na literatura .....	55
	Apêndice D - Informação técnica do moinho vibratório MM200 (da Retsch).....	79

## Índice de figuras

Figura 1 - Representação esquemática do funcionamento de célula de combustível do tipo PEM .....	4
Figura 2 - Matriz energética mundial em 2010 e previsão para 2030. ....	5
Figura 3 - Consumo de eletricidade <i>per capita</i> anual em função do índice de desenvolvimento humano .....	6
Figura 4 - Representação esquemática do ciclo H <sub>2</sub> como vetor energético: desde a produção à sua utilização final.....	6
Figura 5 - Representação esquemática de uma célula do tipo BDFC .....	11
Figura 6 - Influência da quantidade de catalisador/NaBH <sub>4</sub> (g/g) na formação de hidrogénio .....	14
Figura 7 - Influência da quantidade de catalisador na taxa de formação de hidrogénio com uma abertura súbita da válvula de saída de H <sub>2</sub> , em reator “ <i>batch</i> ” de fundo plano (646 cm <sup>3</sup> ): (a) catalisador/NaBH <sub>4</sub> : 0,1 g/g e (b) catalisador/NaBH <sub>4</sub> : 0,2 g/g ...	15
Figura 8 - Esquema reacional do método de Brown-Schlesinger .....	16
Figura 9 - Representação esquemática da produção de NaBH <sub>4</sub> a partir de NaBO <sub>2</sub> proposta pela <i>Millennium Cell</i> .....	17
Figura 10 - Esquema representativo da técnica de “ <i>ball milling</i> ” .....	19
Figura 11 - Representação esquemática da célula eletroquímica desenvolvida por Amendola <i>et al.</i> (Patente US 5804329). ....	22
Figura 12 - Célula eletroquímica para eletrólise de NaBO <sub>2</sub> a 25°C .....	23
Figura 13 - Estruturas cristalinas do (a) NaB(OH) <sub>4</sub> e respetiva imagem do cristal (b).....	26
Figura 14 - Moinho vibratório MM 200 (da Retsch).....	27
Figura 15 - Diagrama processual do procedimento experimental adotado.....	28
Figura 16 - Fotografia da instalação experimental, composta por um (a) reator em forma de ovo, (b) um sistema de aquisição de dados e (c) um protótipo de demonstração didático com uma PEMFC.....	29
Figura 17 - Espectros XRD do NaBH <sub>4</sub> e do produto de “ <i>ball milling</i> ” de NaB(OH) <sub>4</sub> com MgH <sub>2</sub> , na razão molar 1:2,07, em atmosfera inerte de azoto, para as condições de operação testadas (5 min e 1200 rpm).....	32

Figura 18 - Ciclo da hidrólise de $\text{NaBH}_4$ com reciclagem de $\text{NaBO}_2$ na presença de $\text{MgH}_2$ . O metaborato de sódio pode ocorrer na forma $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (com águas cristalinas) ou na forma $\text{NaB(OH)}_4$ (com águas estruturais).....	33
Figura 19 - As principais reações envolvidas nos processos de regeneração $\text{NaBH}_4$ ....	36
Figura B.1 - Capacidade gravimétrica de armazenamento de hidrogénio (em inglês, Gravimetric Hydrogen Storage Capacity, GHSC) teórica e experimental das várias formas de armazenar $\text{NaBH}_4$ , por exemplo, como solução aquosa, sólida ou em gel com $\text{NaBO}_2$ ou $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como subprodutos; com baixa concentração de $\text{NaBH}_4$ (em inglês, Low Concentration, LC) ou elevada concentração (em inglês, High Concentration, HC).....	53
Figura C.1 - Representação esquemática da instalação experimental de Li Z P <i>et al.</i> ....	58
Figura C.2 - Representação esquemática da instalação experimental de Kong <i>et al.</i> ....	60
Figura C.3 - Representação esquemática da instalação experimental de Zang <i>et al.</i> ....	64

## Índice de tabelas

Tabela 1 - Comparação dos poderes caloríficos entre o hidrogénio e outros combustíveis tradicionais .....	2
Tabela 2 - Comparação entre os vários tipos de células de combustível.....	4
Tabela 3 - Condições operacionais de “ <i>ball milling</i> ” presentes na literatura. ....	21
Tabela 4 - Entalpias totais e energias livres de <i>Gibbs</i> das reações associadas aos métodos de “ <i>ball milling</i> ” e eletroquímico .....	35
Tabela 5 - Custos dos reagentes e equipamentos utilizados .....	36
Tabela A.1 - Entalpias e energias livres de formação nas condições <i>standard</i> .....	51





## Nomenclatura/Glossário

$dP/dt$	Gradiente de pressão em função do tempo	$\text{bar.s}^{-1}$
$\Delta G$	Energia livre de <i>Gibbs</i>	$\text{kJ.mol}^{-1}$
$\Delta H$	Entalpia	$\text{kJ.mol}^{-1}$
$\Delta H_f$	Entalpia de formação	$\text{kJ.mol}^{-1}$
$\Delta H_{\text{reação}}$	Entalpia da reação	$\text{kJ}$
HHV	Poder calorífico superior	$\text{kJ.g}^{-1}$
LHV	Poder calorífico inferior	$\text{kJ.g}^{-1}$
$M (B)$	Massa molecular do boro	$\text{g.mol}^{-1}$
$M (H)$	Massa molecular do hidrogénio	$\text{g.mol}^{-1}$
$M (Na)$	Massa molecular do sódio	$\text{g.mol}^{-1}$
$M (O)$	Massa molecular do oxigénio	$\text{g.mol}^{-1}$
$M (\text{NaBH}_4.2\text{H}_2\text{O})$	Massa molecular do borohidreto de sódio dihidratado	$\text{g.mol}^{-1}$
$M (\text{NaBH}_4.4\text{H}_2\text{O})$	Massa molecular do borohidreto de sódio tetrahidratado	$\text{g.mol}^{-1}$
$N$	Número de moles	$\text{mol}$
$T$	Temperatura	$^{\circ}\text{C}, \text{K}$
$V_{\text{inicial}}$	Volume livre do reator antes da reação	$\text{cm}^3$
$V_{\text{final}}$	Volume livre do reator após a reação	$\text{cm}^3$
$V_m$	Volume molar nas condições STP	$22,446 \text{ L.mol}^{-1}$
$V_r$	Volume interno do reator	$\text{cm}^3$
$x$	Fator de hidratação	

### Acrónimos

AFC	Célula de combustível alcalina (Alkaline Fuel Cell, em inglês)
BDD	Diamante dopado com boro (boron doped diamond, em inglês)
BDFC	Célula de combustível de borohidreto direto (Borohydride Direct Fuel Cell, em inglês)
BPR	Rácio esferas/poder de moagem (Ball/Power Ratio, em inglês)
CUTE	Transporte urbano limpo para a Europa (Clean Urban Transport for Europe, em inglês)

DMFC	Célula de combustível de metanol direto (Direct Methanol Fuel Cell, em inglês)
DOE	Departamento de Energia dos Estados Unidos (Department Of Energy, em inglês)
FCs	Célula de combustível (Fuel Cell, em inglês)
FCEV	Veículo elétrico com célula de combustível (Fuel Cell Electric Vehicle, em inglês)
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho (Fourier Transform - Infra Red, em inglês)
HHV	Poder calorífico superior
IV	Infravermelho
ICDD	Centro internacional de dados de difração (International Centre of Diffraction Data, em inglês)
LCM	Laboratório de Catálise e Materiais
LHV	Poder calorífico inferior
MCFC	Célula de combustível de carbonato fundido (Molten Carbonate Fuel Cell, em inglês)
NMR	Ressonância magnética nuclear (Nuclear Magnetic Resonance, em inglês)
PAFC	Célula de combustível de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell, em inglês)
PEMFC	Célula de combustível de membrana com eletrólito de polímero (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, em inglês)
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento (Scanning Eletron Microscopy, em inglês)
SOFC	Célula de combustível de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell, em inglês)
XRD	Difração de raios X (X-Ray Diffraction, em inglês)

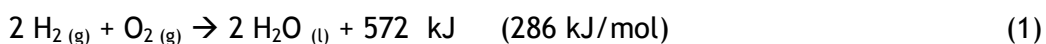
# 1 Introdução

## 1.1 O hidrogénio, a sua produção e contentorização

O hidrogénio é um elemento químico com número atómico 1 representado pelo símbolo H. Com uma massa atómica de aproximadamente 0,1 u, é o elemento menos denso de que temos conhecimento. Sendo o elemento químico mais abundante (~ 75% da massa elementar do Universo é constituída por H), encontra-se em quantidades vestigiais na Terra na sua forma gasosa ou molecular, H<sub>2</sub>.

O hidrogénio molecular é um gás inflamável, incolor, inodoro e insolúvel em água, sendo maioritariamente produzido, a nível industrial, a partir de hidrocarbonetos presentes no gás natural, tais como o metano. Dos métodos de produção de hidrogénio, o mais utilizado é a reformação catalítica do metano (em inglês, *catalytic cracking and steam reforming of methane*). Este método envolve o aquecimento do metano num reator catalítico para promover a libertação dos átomos de hidrogénio, sendo o dióxido de carbono um dos subprodutos da reação. Pode também ser obtido através da gasificação do carvão; da reformação de petróleo, gasolina ou metanol; e da gasificação ou pirólise da biomassa. Todos estes métodos mantêm a dependência dos combustíveis fósseis e contribuem para a poluição ambiental, sendo necessário arranjar outras alternativas de produção. Uma alternativa possível é a eletrólise da água, mas como se trata de um processo dispendioso (consome elevadas quantidades de eletricidade), a obtenção de H<sub>2</sub> a partir do gás natural continua a ser privilegiada [1].

Quando misturado com O<sub>2</sub>, o hidrogénio explode por ignição. Queima violentamente no ar, tendo uma ignição automática por volta dos 560°C. A entalpia de combustão para o hidrogénio é -286 kJ/mol, e queima de acordo com a Equação 1 [1]:



Efetivamente, qualquer combustível que reaja com o oxigénio para formar água, liberta energia. Esta quantidade de energia pode ser medida e quantificada através do seu poder calorífico superior (HHV) e inferior (LHV). A diferença entre estes dois poderes caloríficos é o designado “calor de vaporização” e representa a quantidade de energia necessária para vaporizar o combustível de líquido para gasoso. O hidrogénio apresenta, a 25°C e a 1 atm, a maior energia por unidade de peso, quando comparado com outros combustíveis, como o metano ou a gasolina

(Tabela 1), pelo que a sua combustão liberta cerca de 2,5 vezes mais poder calorífico do que qualquer outro hidrocarboneto [1].

Tabela 1 - Comparação dos poderes caloríficos entre o hidrogénio e outros combustíveis tradicionais [1].

Combustível:	Valor do Poder Calorífico Superior (a 25° C e 1 atm)	Valor do Poder Calorífico Inferior (a 25° C e 1 atm)
Hidrogénio	141,86 KJ/g	119,93 KJ/g
Metano	55,53 KJ/g	50,02 KJ/g
Propano	50,36 KJ/g	45,6 KJ/g
Gasolina	47,5 KJ/g	44,5 KJ/g
Gasóleo	44,8 KJ/g	42,5 KJ/g
Metanol	19,96 KJ/g	18,05 KJ/g

O hidrogénio é um vetor energético e não uma fonte de energia. Assim, como referido anteriormente, o  $H_2$  pode ser obtido a partir de combustíveis fósseis, e também a partir de fontes solares, biológicas ou elétricas, mas estas gastam mais energia a criá-lo do que a que é obtida ao queimá-lo.

Por conseguinte, um dos principais problemas que persistem na adoção do hidrogénio molecular como vetor de energia é o seu armazenamento. Por ser gasoso à temperatura ambiente, o  $H_2$  apresenta um volume elevado, sendo necessário comprimi-lo para que se torne compacto o suficiente para ser utilizado em aplicações móveis. Pode ser absorvido e/ou adsorvido por determinados materiais sólidos, reduzindo assim o seu volume. O gás é posteriormente libertado por aquecimento ou diminuição de pressão. Os materiais mais utilizados no armazenamento do  $H_2$  são hidretos metálicos de magnésio, paládio ou tório; hidretos de compostos com fórmula  $AB_5$  e hidretos complexos como o hidreto de magnésio-níquel ( $Mg_2NiH_4$ ) ou o hidreto de bário-ródio ( $BaRhH_9$ ). Os hidretos metálicos atingem muito facilmente uma densidade volumétrica superior à do hidrogénio líquido e podem ser recarregados inúmeras vezes. A maior parte dos materiais hospedeiros não são leves, pelo que o armazenamento é feito em quantidades pequenas [2].

As propriedades do material candidato a um bom armazenador de hidrogénio consistem em ser leve, barato, possuir uma excelente cinética de adsorção/desorção e absorção/desabsorção e ser possível a sua reciclabilidade. Compostos à base de nitrogénio ou boro, como  $LiNH_2$ - $LiH$ ,  $Li/NaBH_4$  e o  $N_2H_4$ , têm atraído a atenção da comunidade científica pelo seu alto conteúdo em hidrogénio [3]. Devido ao seu baixo peso, grande área superficial ( $180-203\text{ m}^2/\text{g}$ ) e alta capacidade de absorção (2,5-3,0 wt.%) estes hidretos químicos podem ser usados como vetores de hidrogénio/energia [3].

O borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) é um dos hidretos químicos mais estudados e promissores devido à sua elevada capacidade de armazenamento de  $\text{H}_2$  (10,8 wt.%), estabilidade em solução líquida alcalina e segurança na sua utilização. Contudo, não é estável ao ar e reage lentamente com a água, na ausência de catalisador, para produzir hidrogénio molecular através de uma reação de hidrólise [4].

## 1.2 As células de combustível

Numa célula de combustível são consumidos um agente redutor (combustível) e um agente oxidante (comburente), com o objetivo de gerar energia elétrica. São altamente eficientes e pouco poluentes, podendo ser utilizadas como sistemas de emergência, em zonas onde não existe rede elétrica, em aparelhos portáteis e veículos [5]. A primeira célula de combustível foi desenvolvida no século XIX por *Sir William Grove*. Foi publicado um esboço em 1843, mas estas não tiveram aplicação prática até 1960, quando passaram a ser usadas no programa espacial americano para produzir eletricidade e água potável. Atualmente, a *Casio™* pretende lançar uma célula de combustível de metanol direto (em inglês, *Direct Methanol Fuel Cell*, DMFC) para portáteis, em substituição das baterias de lítio, passando de uma autonomia de utilização de três para vinte horas [6].

As células de combustível de membrana com eletrólito de polímeros (em inglês, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, PEMFC), são o tipo de célula de combustível que se acredita poder vir a substituir os motores de combustão interna, a *diesel* e a gasolina, nos veículos. A principal vantagem deste tipo de célula é a sua simplicidade de funcionamento. É constituída por uma membrana sólida feita de um polímero que é permeável à passagem de protões (íons  $\text{H}^+$ ), quando saturada com água, mas que não permite a passagem de eletrões, sendo estes encaminhados para um circuito externo.

O combustível utilizado é o  $\text{H}_2$  e o transportador de carga é o ião hidrogénio ( $\text{H}^+$ ). No ânodo, onde se dá a reação de oxidação, a molécula de  $\text{H}_2$  é separada em iões hidrogénio e eletrões. Os protões atravessam o eletrólito e chegam até ao cátodo, e os eletrões fluem através de um circuito externo, onde irão fornecer eletricidade a um dispositivo elétrico (Figura 1).

O oxigénio (presente no ar) é fornecido ao cátodo e combina-se com os eletrões e os iões de hidrogénio para formar água. As reações envolvidas, numa

célula de combustível do tipo PEM, encontram-se apresentadas nas equações (2a) a (2c).



Figura 1 - Representação esquemática do funcionamento de célula de combustível do tipo PEM [5].

Comparando com outros tipos de células de combustível, as células PEM têm maior potência por volume ou por unidade de massa de combustível. Por apresentarem uma densidade de potência elevada, são compactas e leves. Operam a temperaturas moderadas, que rondam os 100°C. Todas estas características, juntamente com a possibilidade de mudar rapidamente a potência de saída da célula, fazem com que este tipo de pilha seja a principal candidata a aplicações portáteis (Tabela 2) [4,5].

Tabela 2 - Comparação entre os vários tipos de células de combustível [4].

Tipo de Célula	Temperatura de operação (°C)	Densidade de corrente (mW/cm <sup>2</sup> )	Eficiência (%)	Tempo de vida (h)	Custo Capital (\$/kW)	Áreas de aplicação
AFC (alkaline fuel cell)	60 - 90	100 - 200	40 - 60	>10,000	>200	Espacial, portáteis
PAFC (phosphoric acid fuel cell)	160 - 220	200	55	>40,000	3000	Distribuição energética
PEMFC (proton exchange membrane fuel cell)	50 - 80	350	45 - 60	>40,000	>200	Portáteis, móveis e estacionárias
MCFC (molten carbonate fuel cell)	600 - 700	100	60 - 65	>40,000	1000	Geração de energia distribuída
SOFC (solid oxide fuel cell)	800 - 1000	240	55 - 65	>40,000	1500	Base de carga de distribuição energética

## 1.3 A economia do hidrogénio

Com o crescente aumento populacional e devido ao risco de escassez dos combustíveis fósseis como o petróleo, procuram-se novas alternativas energéticas para satisfazer a demanda energética atual (Figura 2). Os Estados Unidos da América foram, até relativamente pouco tempo, os maiores consumidores mundiais de petróleo, até que o substituíram pelo xisto betuminoso devido às inúmeras reservas deste composto no seu território. Assim, embora tenha diminuído a preocupação com a escassez do petróleo, mantém-se a preocupação com a poluição ambiental, podendo esta ser mitigada com o recurso a formas energéticas não poluentes tal como o hidrogénio, cuja produção continua a ser essencialmente a partir da reformação do metano, mas cuja reação de combustão liberta apenas vapor de água. Outra das vantagens da utilização do hidrogénio é o seu elevado poder calorífico quando comparado com o metano ou a gasolina, como já referido no Capítulo 1.

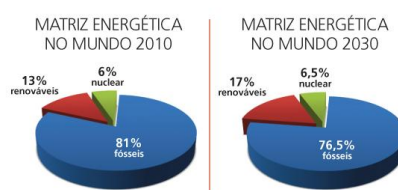


Figura 2 - Matriz energética mundial em 2010 e previsão para 2030 [7].

O hidrogénio como vetor energético faz parte da Agenda Europeia (programa H2020), existindo atualmente catorze países da União envolvidos na criação de uma infraestrutura logística capaz de satisfazer a crescente procura por alternativas energéticas, nomeadamente para o sector automóvel [8]. Prevê-se que em 2025 a rede de abastecimento a hidrogénio, já em construção plena na Alemanha e no Reino Unido, permita aos automóveis alimentados a  $H_2$  (FCEV) circular sem limitações no espaço da União Europeia [8].

A crescente preocupação com a qualidade do ar ambiente e com o consumo energético, este último cada vez maior devido ao aumento da população mundial (Figura 3), levou à criação, em novembro de 2001, de um consórcio europeu *projeto CUTE* (em inglês, *Clean Urban Transport for Europe*), que visou implementar frotas de autocarros movidos com células de combustível do tipo PEM, em nove cidades europeias, utilizando o hidrogénio como impulsionador desta tecnologia. O desenvolvimento deste projeto permitiu uma utilização mais racional da energia, diminuindo a dependência dos combustíveis fósseis, e promoveu o recurso a um novo vetor de energia renovável. Crê-se que o desenvolvimento sustentável no sector dos

transportes passará indubitavelmente pela utilização do hidrogénio como combustível não poluente, respeitando as normas do Protocolo de Quioto. Regista-se ainda que durante a fase de execução projeto *CUTE* diminuíram as emissões de poluentes [9].

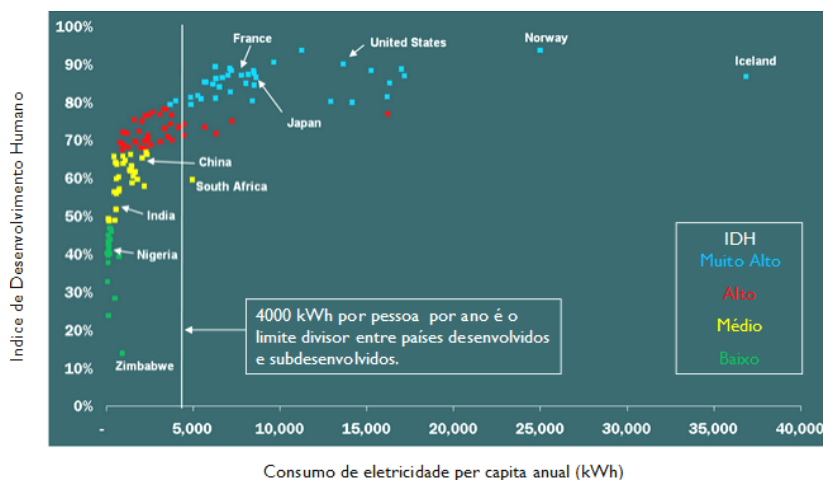


Figura 3 - Consumo de eletricidade *per capita* anual em função do índice de desenvolvimento humano [10].

Para que o hidrogénio se torne um combustível largamente utilizado, e assim se poder falar de uma *economia do hidrogénio*, é preciso encontrar métodos economicamente viáveis para a sua produção em grande escala, idealmente a partir de fontes renováveis (Figura 4). Por outro lado, é necessário infraestruturas para a sua distribuição e armazenamento, pois apesar de o hidrogénio poder ser transportado nas condutas que já existem para o transporte de gás natural, são precisos reservatórios e estações de armazenamento, nomeadamente quando está em causa a indústria dos transportes, suscetível a picos diários de consumo.

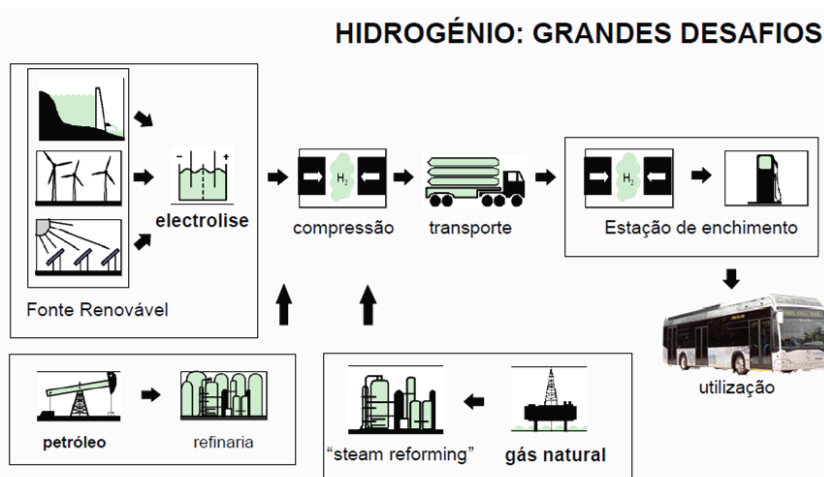


Figura 4 - Representação esquemática do ciclo  $H_2$  como vetor energético: desde a produção à sua utilização final [11].



## 1.4 Objetivos do trabalho de Tese

O principal objetivo da presente Tese de Mestrado é a familiarização com assuntos relacionados com o vetor hidrogénio, como forma alternativa e limpa para a produção de energia elétrica. Partindo do conhecimento do grupo de investigação CEFT-Energia, do DEQ-FEUP, sobre a produção de hidrogénio via hidrólise catalisada do borohidreto de sódio em reator “*batch*”, pretende-se aprofundar, com o presente trabalho de Tese, a investigação conducente ao “fecho do ciclo  $H_2$ - $NaBH_4$ ”, pela implementação e validação de soluções alternativas de conversão dos subprodutos de reação - maioritariamente metaborato de sódio dihidratado ( $NaB(OH)_4$ ), novamente em borohidreto de sódio. Deseja-se ainda, como objetivo específico, iniciar o estudo experimental do processo de reciclabilidade do  $NaB(OH)_4$  em  $NaBH_4$  a partir de cristais de boratos de sódio obtidos através da reação de hidrólise catalisada do  $NaBH_4$  na presença de pequenas quantidades de aditivos à base de celulose [12].

Resumidamente, os objetivos da presente Dissertação de Mestrado são:

- 1) Ganhar conhecimento das particularidades dos possíveis percursos de reciclabilidade de boratos de sódio em borohidreto de sódio através de processos mecano-químicos e eletroquímicos;
- 2) Escolher o melhor metal alcalino e/ou hidreto metálico para a conversão de boratos de sódio em  $NaBH_4$  por recurso a métodos de “*ball milling*”, sem a aplicação de elevadas temperaturas e pressões;
- 3) Caracterizar os produtos de reação, por recurso a diversas técnicas instrumentais de análise;
- 4) Estudar a viabilidade comercial do processo de reciclabilidade adotado.

## 1.5 Organização da Tese

A Tese de Mestrado encontra-se organizada em sete capítulos, a seguir sumarizados.

O Primeiro Capítulo corresponde à *Introdução* onde é feita uma breve caracterização do hidrogénio atómico e molecular, tendo em conta os seus meios de produção, o seu armazenamento e a importância da chamada “economia do hidrogénio”. É feita uma referência às células de combustível, especificamente às do tipo PEM. São ainda descritos os principais objetivos da tese e a sua organização.

O Segundo Capítulo corresponde ao *Estado da Arte*, no qual é feita uma abordagem aos hidretos químicos como vetores de hidrogénio; ao  $NaBH_4$  como vetor energético e de hidrogénio; à hidrólise catalisada de  $NaBH_4$  em reator de

funcionamento por partidas (“*batch*”, em inglês) e à importância do fecho do ciclo de produção de hidrogénio, via hidrólise catalisada do  $\text{NaBH}_4$ , pelo estudo da reciclabilidade dos boratos de sódio.

No Terceiro Capítulo da Tese, são descritos, com base na literatura da especialidade, os dois processos de reciclabilidade do metaborato de sódio mais utilizados: o processo de moagem com sistema de esferas (“*ball milling*”, em inglês) e o processo eletroquímico. É ainda abordada a parte experimental do trabalho de Tese - recurso à técnica de “*ball milling*” para a conversão do  $\text{NaB(OH)}_4$  em borohidreto de sódio, antecedida por uma breve descrição dos métodos instrumentais de análise usados para a caracterização dos produtos.

O Quarto Capítulo corresponde aos *Resultados e Discussão* associados ao processo de “*ball milling*” escolhido para o estudo experimental da reciclabilidade do metaborato de sódio. A viabilidade comercial do processo estudado é aqui apresentada, suportada por um balanço termodinâmico, tendo por base os mecanismos de reação encontrados na literatura.

No Quinto Capítulo são apresentadas as principais conclusões do trabalho de investigação conducentes à presente Tese de Mestrado, onde se realça a viabilidade comercial do processo de reciclabilidade do metaborato de sódio estudado.

No Sexto Capítulo é feita uma *Apreciação do Trabalho de Tese*, onde são mencionados os objetivos alcançados e as limitações encontradas. São apresentadas propostas para trabalhos futuros, assim como uma apreciação crítica final do trabalho de investigação realizado nesta Dissertação de Mestrado em ambiente académico.

O Sétimo Capítulo refere-se às *Referências Bibliográficas* onde é apresentada uma lista da bibliografia consultada, ordenada numericamente por ordem crescente de aparição no corpo de texto.

## 2 Estado da Arte

O estudo de possíveis caminhos, com potencial económico, para reciclar o metaborato de sódio novamente a borohidreto de sódio, é apresentado neste capítulo. A utilização do hidreto químico *borohidreto de sódio* como vetor de energia/hidrogénio é descrita de forma detalhada, realçando-se a literatura publicada sobre a reação de hidrólise catalisada do borohidreto de sódio em reator “batch”.

### 2.1 Os hidretos químicos como vetores de hidrogénio

Os hidretos químicos são compostos orgânicos que apresentam o hidrogénio como elemento mais eletronegativo, podendo ser iónicos, covalentes ou metálicos, de acordo com a ligação química estabelecida.

A resolução do problema sobre o armazenamento do hidrogénio constitui a chave para a adoção de uma economia assente no vetor hidrogénio num futuro não muito longínquo. Como mencionado no Capítulo 1, o armazenamento do hidrogénio pode ser físico ou químico, dependendo se o hidrogénio se encontra armazenado sob a forma molecular  $H_2$  ou sob a forma atómica H, neste último, combinado com outros elementos como B, C ou N [13].

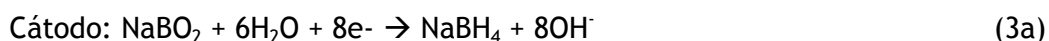
Descoberto em meados dos anos quarenta do século XX, o borohidreto de sódio ( $NaBH_4$ ) tem angariado grande interesse na comunidade científica devido ao seu elevado conteúdo em hidrogénio (10,8 wt.%), sendo que o desafio que ainda se põe consiste em encontrar mecanismos reacionais capazes de conduzirem à recuperação da totalidade do hidrogénio armazenado. A desidrogenação do  $NaBH_4$  por termólise não é considerada o processo mais apropriado para produzir  $H_2$  devido à estabilidade do material e à necessidade de se recorrer a elevadas temperaturas [13]. A desidrogenação por hidrólise na presença de um catalisador metálico é muito conveniente uma vez que a libertação de  $H_2$  ocorre de forma controlada e à temperatura ambiente. A reação ( $BH_4^- (aq) + 2H_2O (l) \rightarrow BO_2^- (aq) + 4H_2 (g)$ ) parece vantajosa já que  $NaBH_4-H_2O$  apresenta um conteúdo de hidrogénio de 10,8 wt.% (Apêndice A1), sendo metade do hidrogénio fornecido pela água. Contudo, o subproduto  $BO_2^-$  é termodinamicamente estável na sua forma hidratada, o que implica que a reação precisa no mínimo de mais duas moles de moléculas de água ( $BH_4^- (aq) + 4H_2O (l) \rightarrow B(OH)_4^- (aq) + 4H_2 (g)$ ) para a formação de quatro moles de

moléculas de  $H_2$ . A capacidade gravimétrica de hidrogénio passa então para 7,3 wt.% (Apêndice A2) e, tendo em conta os limites de solubilidade do borohidreto e do subproduto da reação, este valor diminui ainda mais. Por outras palavras, podemos afirmar que o valor de 10,8 wt.% em  $H_2$  induz em erro relativamente à capacidade de armazenamento do  $NaBH_4$  [13]. É então possível concluir que a hidrólise do  $NaBH_4$  apresenta algumas limitações: baixa capacidade gravimétrica de armazenamento de hidrogénio no sistema  $NaBH_4/H_2O$ , devido à formação de metaboratos hidratados, na forma de  $NaBO_2 \cdot 2H_2O$  e  $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ , e dificuldade na regeneração de  $NaBH_4$  a partir dos subprodutos obtidos.

A regeneração do  $NaBH_4$  a partir do metaborato de sódio ( $NaBO_2 \cdot xH_2O$ ) é essencial para fechar o ciclo da formação de hidrogénio via  $NaBH_4/H_2O$ . A ligação B-O é muito estável e, quebrá-la, para criar uma ligação B-H, é uma operação *termodinamicamente* difícil. Uma análise termodinâmica mostra que a entalpia de formação de  $BO_2^-$  e de  $BH_4^-$  a 25 °C é de -700 e +250 kJ/mol, respetivamente, implicando uma reação endotérmica de reciclagem. Apesar de consideráveis avanços na regeneração do  $NaBH_4$  a partir do metaborato de sódio, os resultados em termos de produtividade e custos não cumprem ainda os critérios estabelecidos (Apêndice B1) para a produção/armazenamento de  $H_2$  via borohidreto de sódio [14,15]. De acordo com o Departamento de Energia dos Estados Unidos da América, sigla *DOE* (em inglês, *Department Of Energy*), o rendimento do processo deveria rondar os 60%, mas os resultados apresentados pelos investigadores ainda se encontram aquém deste valor; a acumulação de  $NaBO_2$  na superfície do catalisador ainda não foi adequadamente estudada e resolvida; os custos energéticos associados à reciclabilidade do metaborato de sódio são elevados e a capacidade de armazenamento de hidrogénio por parte de soluções aquosas de borohidreto de sódio ainda não apresenta o valor esperado (Apêndice B1) [15].

## 2.2 O borohidreto de sódio como vetor de energia/hidrogénio

O borohidreto de sódio é considerado um vetor de hidrogénio devido ao seu teor em hidrogénio e, simultaneamente, um vetor energético já que a sua eletrossíntese a partir de  $NaBO_2$ , como se verifica nas Equações (3a) a (3c), promove a libertação de oito eletrões que podem ser utilizados na produção de corrente elétrica [16].





Por forma a fundamentar o conceito do borohidreto de sódio como vetor de energia/hidrogénio, existem as células de combustível de borohidreto direto (em inglês, *Borohydride Direct Fuel Cell*, BDFC) (Figura 5). As reações que ocorrem na célula encontram-se representadas na Equação (4a) a (4c) [17].

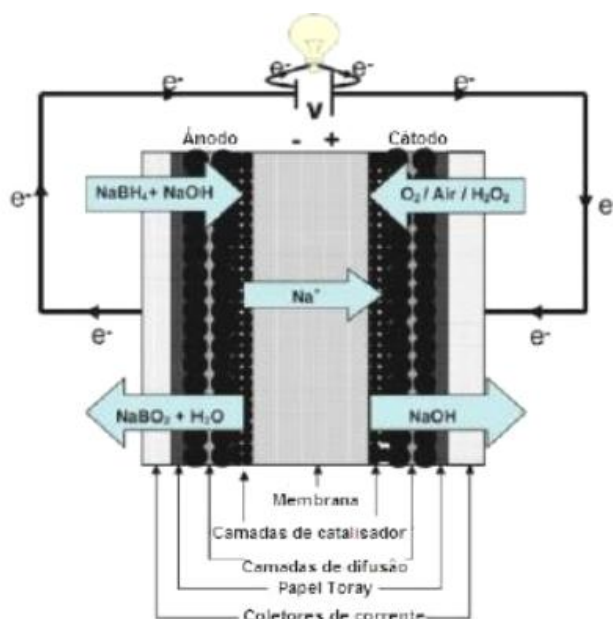
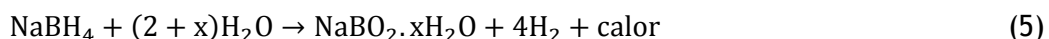


Figura 5 - Representação esquemática de uma célula do tipo BDFC [17].



É sabido que o  $\text{NaBH}_4$  reage lentamente com a água até libertar quatro moles de hidrogénio por mole de composto consumido, à temperatura ambiente (Equação 5) [18]. A reação é contudo fortemente acelerada pelo aumento da temperatura do meio reacional e/ou pela presença de catalisadores. Idealmente são precisas duas moles de água para produzir quatro moles de  $\text{H}_2$ , mas na prática é necessário excesso de água. Este excesso é representado por  $x$  na Equação 4, e tem o nome de fator de hidratação. Este fator deve-se à formação do subproduto de reação que pode surgir em vários graus de hidratação. Além disso, na maior parte das reações de hidrólise é preciso excesso de água para pré-dissolver o hidreto para posterior armazenamento ou para manter os subprodutos em solução.



Em condições normais de temperatura e pressão, uma pequena percentagem de hidrogénio é libertada a uma velocidade considerável, já que a velocidade de reação diminui no momento em que o borohidreto de sódio é misturado com a água devido ao aumento de pH da solução que é provocado pela formação do ião metaborato, fortemente básico ( $\text{BH}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BO}_2^- + 4\text{H}_2$ ) [19].

De maneira a aumentar o tempo de vida útil do  $\text{NaBH}_4$  e para que a reação de formação de  $\text{H}_2$  não seja tão lenta, pode ser adicionado hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ). Na presença de um catalisador, há uma produção rápida e controlada de  $\text{H}_2$ , sendo a quantidade de  $\text{H}_2$  produzida diretamente proporcional à quantidade (área de superfície) de catalisador. Uma das vantagens deste método é a rápida e controlada produção de  $\text{H}_2$  que pode ser atingida à temperatura ambiente sem compressão mecânica, adição de água, ácido ou calor.

O  $\text{NaBH}_4$  atua como forma de produção e armazenamento de hidrogénio, apresentando vantagens como não-inflamabilidade; estabilidade ao ar durante meses; produção de  $\text{H}_2$  na presença de determinados catalisadores; produtos de reação seguros para o ambiente e recicláveis; a velocidade de formação de  $\text{H}_2$  é controlada; e apresenta elevadas eficiências volumétricas e gravimétricas de armazenamento de  $\text{H}_2$ .

À medida que aumenta a concentração de  $\text{NaBH}_4$  aumenta a velocidade de formação de  $\text{H}_2$ . Esta depende também da quantidade de  $\text{NaOH}$  presente. Em certos casos, um aumento do peso percentual de  $\text{NaOH}$ , implica uma diminuição da taxa de formação de  $\text{H}_2$ . Uma das razões para este facto pode ser uma redução da atividade da água quando estão presentes maiores quantidades de  $\text{NaOH}$ , o que não significa que este composto não seja necessário na reação, pelo contrário, pois na ausência de  $\text{NaOH}$  a reação seria demasiado lenta [20].

Um dos metais mais utilizados na constituição de catalisadores para a hidrólise catalisada do  $\text{NaBH}_4$  é o ruténio ( $\text{Ru}$ ) e permite obter  $\text{H}_2$  de elevada pureza. Na sua presença, as soluções de  $\text{NaBH}_4$  hidrolisam espontaneamente para formar  $\text{H}_2$  gasoso e borato de sódio, um sal inerte e solúvel em água. Quando o catalisador é separado da solução de  $\text{NaBH}_4$  a formação de  $\text{H}_2$  termina. Os catalisadores à base de  $\text{Ru}$  não são dos mais baratos e podem ser reutilizados. A quantidade de calor libertada durante a reação é baixa, o que garante uma reação química controlada [21].

Atualmente o  $\text{NaBH}_4$  tem sido diretamente convertido em eletricidade em células de combustível como as do tipo PEM e noutros sistemas energéticos. Pode ser produzido por vários processos, tem muitas características que o tornam atrativo para produzir eletricidade de forma direta. Existem ainda algumas limitações que impedem que se torne um combustível de uso recorrente. Uma destas limitações está associada ao seu custo, que será significativamente reduzido se se conseguir encontrar um método eficiente de reciclar o  $\text{NaBO}_2$  de volta a  $\text{NaBH}_4$  [16].

## 2.3 A hidrólise catalisada do borohidreto de sódio em reator “batch”

O estudo da hidrólise do borohidreto de sódio, na presença de catalisadores, para a produção de  $\text{H}_2$ , remete-nos para o trabalho pioneiro de Schlesinger *et al.* (1953) [19], com continuidade no ano 2000, com a publicação de dois importantes trabalhos de Amendola *et al.* [20,21], até aos nossos dias. Kojima *et al.* [22] iniciaram o estudo da hidrólise catalisada do  $\text{NaBH}_4$  sobre pressão. Estes autores mostraram que utilizando  $\text{NaBH}_4$ , quantidade estequiométrica de água, catalisador de  $\text{Pt-LiCoO}_2$  e elevada pressão de  $\text{H}_2$ , pode ser produzido  $\text{H}_2$  gasoso em quantidades consideráveis. A mesma hidrólise, a 296 K, e à pressão atmosférica, formou apenas 2,4 wt.% de  $\text{H}_2$  comparativamente com cerca de 9 wt.% de  $\text{H}_2$  a pressões superiores a 100 bar. Utilizou também catalisadores de  $\text{Pt-TiO}_2$  e  $\text{NiCl}_2$ , obtendo rendimentos muito baixos quando comparados com o rendimento de  $\text{Pt-LiCoO}_2$  (89%). A grande descoberta destes autores foi verificar experimentalmente que a utilização de um catalisador de Pt-óxido de metal, com uma pressão de operação elevada, aumenta significativamente a produção de  $\text{H}_2$  (Figura 4) [23].

Pinto *et al.* [24] estudaram a reação de hidrólise de  $\text{NaBH}_4$  com um catalisador à base de níquel, num reator fechado de funcionamento por partidas. Concluíram que a velocidade de formação de hidrogénio aumenta com o aumento da temperatura e com a diminuição da concentração de  $\text{NaBH}_4$  (a concentração de  $\text{NaBO}_2$  pode exceder o seu limite de solubilidade e precipitar, formando um sólido que pode “tapar” a superfície do catalisador). A formação de  $\text{H}_2$  é favorecida pelo aumento da concentração de  $\text{NaOH}$ , sendo este efeito interessante já que garante uma boa eficiência de formação de  $\text{H}_2$  durante a reação. Atestam que a solubilidade do  $\text{H}_2$  aumenta pelo aumento de pressão ao longo da reação, levando a um armazenamento de  $\text{H}_2$  na fase líquida [24].

Ferreira *et al.* [18] estudaram a formação de hidrogénio a partir da hidrólise catalisada de borohidreto de sódio, na presença de um catalisador de níquel-rutênio (Ni-Ru), para alimentar, sob demanda, uma célula de combustível do tipo PEM. Tal como Pinto *et al.* [24], concluíram que a velocidade de formação de  $H_2$  aumenta com aumento da temperatura e da pressão. Um contributo original deste trabalho prende-se com a influência da geometria de base do reator na performance da reação. Ferreira *et al.* [18] verificaram experimentalmente que a base cônica do reator favorece a formação de  $H_2$  e elimina praticamente o tempo de indução da reação, comparativamente à base plana, o que pode ser explicado pelo favorecimento do contato entre o catalisador, o  $NaBH_4$  e a água injetada na base cônica. Por outro lado, concluíram que aumentando o número de moles de água aumenta a quantidade de  $H_2$  formada e a sua taxa de formação; e que aumentando a quantidade de catalisador aumenta o declive da zona linear do gráfico  $dp/dt$  e diminui o tempo até se atingir o fim da reação - zona do “patamar” (Figura 6) [18].

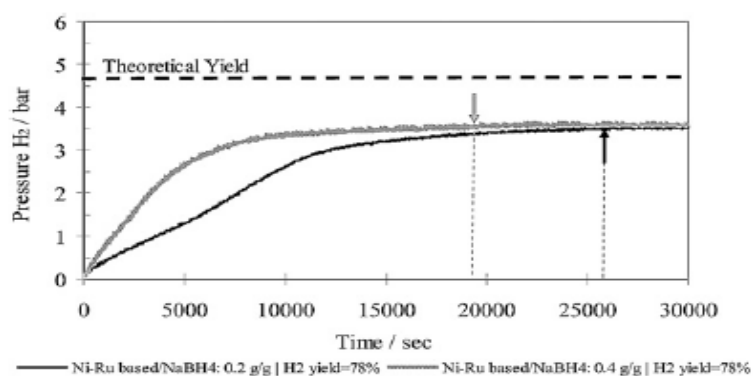


Figura 6 - Influência da quantidade de catalisador/ $NaBH_4$  (g/g) na formação de hidrogénio [18].

Ferreira e colaboradores [25] estudaram também a influência da abertura repentina da válvula de saída de  $H_2$  durante o processo de formação deste gás, a partir da hidrólise catalisada de borohidreto de sódio em dois reatores “batch” (um grande e um pequeno), ambos com fundo cônico. A influência da quantidade de catalisador, da pressão de operação e de duas alimentações sucessivas de solução reagente, na formação de  $H_2$ , com uma interrupção súbita (aos 60 s e antes da reação ser completa), sendo as experiências conduzidas à temperatura ambiente, foram testadas. Verificaram que o aumento da quantidade de catalisador aumenta a velocidade de formação de  $H_2$ , calculada através do declive ( $dP/dt$ ) associado à zona linear da curva (Figura 7). Duplicando a quantidade de catalisador, a taxa de formação de  $H_2$  aumentou quase proporcionalmente.



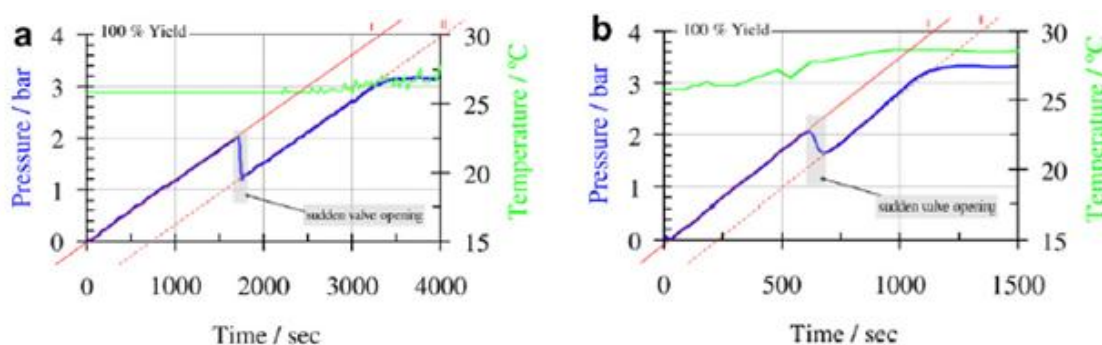


Figura 7 - Influência da quantidade de catalisador na taxa de formação de hidrogénio com uma abertura súbita da válvula de saída de H<sub>2</sub>, em reator “batch” de fundo plano (646 cm<sup>3</sup>):  
(a) catalisador/NaBH<sub>4</sub>: 0,1 g/g e (b) catalisador/NaBH<sub>4</sub>: 0,2 g/g [25].

A hidrólise ideal do NaBH<sub>4</sub> é a que ocorre para  $x = 0$ , em que se espera obter um subproduto de reação (óxido de boro) desidratado ou pouco hidratado, para que a capacidade de armazenamento de H<sub>2</sub>, por parte do NaBH<sub>4</sub>, seja maior. Ferreira *et al.* [26] realizaram novas experiências de hidrólise alcalina catalisada (pó de Ni-Ru, reutilizado 274 a 282 vezes) com a adição de pequenas quantidades de um polímero orgânico - carboxil-metil-celulose (CMC), para estudar a produção e simultâneo armazenamento de H<sub>2</sub> na fase líquida, este último, por efeitos de solubilidade. A análise do subproduto da reação, por difração de raios-X, mostra ausência de água cristalina na estrutura química do cristal, o que traduz um impacto positivo se pensarmos nos custos de reciclabilidade do NaBO<sub>2</sub> a NaBH<sub>4</sub>, devido à eliminação de etapas de desidratação, consumidoras de energia [27]. De facto, a velocidade de formação de H<sub>2</sub> e o rendimento da reação, bem como a capacidade de armazenamento de H<sub>2</sub>, podem ser aumentadas, através da adição de pequenas quantidades de um polímero orgânico (CMC) à clássica hidrólise de NaBH<sub>4</sub>, esta última usualmente realizada em excesso de água [26].

## 2.4 Fechar o ciclo: a reciclabilidade dos boratos de sódio

Produzir hidrogénio, através da reação de hidrólise do borohidreto de sódio na presença de um catalisador, para alimentar pilhas de combustível do tipo PEM, será viável, se formos capazes de “fechar o ciclo”, ou seja, se formos capazes de encontrar um mecanismo economicamente viável para reciclar os subprodutos da reação (óxidos de boro) novamente em NaBH<sub>4</sub>.

É possível sintetizar o borohidreto de sódio através de vários processos químicos. A maior parte do  $\text{NaBH}_4$  é obtida a partir do processo de Brown e Schlesinger [28]. No entanto este processo não está otimizado e produz vários subprodutos (Figura 8).

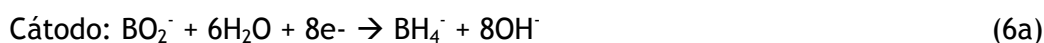
Initial borate processing:	$\text{NaBO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$
Preparation of boron intermediate:	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3 \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{B}(\text{OCH}_3)_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
Preparation of sodium metal:	$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ , by electrolysis.
Preparation of sodium hydride:	$4 \text{Na} + 2 \text{H}_2 \rightarrow 4 \text{NaH}$
Production of sodium borohydride:	$\text{B}(\text{OCH}_3)_3 + 4 \text{NaH} \rightarrow \text{NaBH}_4 + 3 \text{NaOCH}_3$
Recovery of organic solvent:	$3 \text{NaOCH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{OH} + 3 \text{NaOH}$
Overall Reaction:	$\text{NaBO}_2 + 4\text{Na} + 2\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaBH}_4 + 3\text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$

Figura 8 - Esquema reacional do método de Brown-Schlesinger [28].

O processo de Brown e Schlesinger inclui a utilização de Na, produzido a partir da eletrólise de NaCl, sendo esta a etapa que mais energia consome de todo o processo. Este consumo pode ser diminuído com a utilização de um meio alcalino de NaOH durante a eletrólise. Esta alternativa pode ser vantajosa do ponto de vista económico, mas não diminui a emissão de  $\text{CO}_2$ , a formação de produtos secundários ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) nem os desperdícios ( $\text{Cl}_2$ ).

Estes problemas mencionados anteriormente podem ser contornados por recurso a uma célula eletroquímica, para reduzir o  $\text{NaBO}_2$  a  $\text{NaBH}_4$ . É necessário um *input* inicial energético elevado; contudo, no processo eletroquímico não há produção de uma elevada quantidade de produtos secundários, desperdícios ou poluentes.

As reações químicas que ocorrem na célula eletroquímica são as representadas nas equações (6a) a (6c):



Para que estas reações ocorram, é preciso uma concentração ótima de hidróxido. O hidróxido de sódio, NaOH, é a base mais utilizada por estar disponível para uso e por ser mais acessível do que outras soluções alcalinas, como KOH ou LiOH [29].

Um gerador de  $\text{H}_2$  baseado em  $\text{NaBH}_4$  foi desenvolvido pela *Millennium Cell* [28]. Este sistema pode gerar e armazenar  $\text{H}_2$  para células de combustível em veículos, formando  $\text{H}_2$  puro e humidificado para que possa ser alimentado nas pilhas

PEM. No entanto, o  $\text{NaBH}_4$  é um reagente caro e, reverter a sua hidrólise, é um processo complexo. Efetivamente, o grande desafio a ultrapassar para que o borohidreto de sódio possa ser utilizado em grande escala passará por arranjar um método economicamente vantajoso para regenerar o  $\text{NaBH}_4$  a partir de  $\text{NaBO}_2$  como já mencionado anteriormente. A *Millennium Cell* propôs um processo para a produção de  $\text{NaBH}_4$  a partir da regeneração do metaborato de sódio (Figura 9), partindo de boratos relativamente baratos. Neste processo o borohidreto é formado pela reação entre  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{B}_2\text{H}_6$  [28].

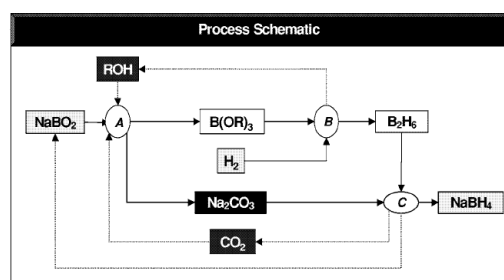
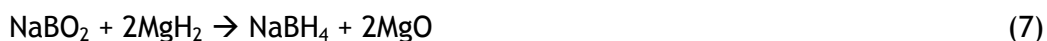


Figura 9 - Representação esquemática da produção de  $\text{NaBH}_4$  a partir de  $\text{NaBO}_2$  proposta por *Millennium Cell* [28].

A conversão de  $\text{NaBO}_2$  a  $\text{NaBH}_4$  é um processo complexo, de troca de átomos de oxigénio por átomos de hidrogénio. O  $\text{NaBO}_2$  encontra-se sempre na sua forma hidratada, pelo que é preciso remover primeiro a água para que o processo de reciclagem seja possível. Para desidratar o metaborato de sódio são utilizadas técnicas térmicas na presença de desidratantes. Segundo Çakanyildirim *et al.* [30], as ligações das moléculas de água em  $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  seco, são quebradas a  $370^\circ\text{C}$ , mas para  $\text{NaBO}_2$  húmido,  $270^\circ\text{C}$  são suficientes. Continuam a ser feitos estudos, para desenvolver novos catalisadores e/ou aditivos químicos, capazes de produzir  $\text{NaBO}_2$  menos hidratado, diminuindo assim a carga que segue para secagem. Existem diversas formas de converter  $\text{NaBO}_2$  seco em  $\text{NaBH}_4$ . Uma delas consiste na reação de  $\text{NaBO}_2$  com  $\text{MgH}_2$ , ou  $\text{Mg}$ , de acordo com a Equação (7):



Outra forma alternativa de reciclar  $\text{NaBO}_2$  é processando-o com coque. Este método requer catalisador e elevada pressão e temperatura, pelo que não é exequível economicamente para a produção de  $\text{NaBH}_4$  [30].

Outra opção para a reciclabilidade do metaborato de sódio é usar o bórax como material de partida para a síntese de  $\text{NaBH}_4$ . Termodinamicamente, o bórax tende a originar  $\text{NaBH}_4$  mais facilmente, quando comparado com o metaborato. A energia livre de *Gibbs* para obter  $\text{NaBH}_4$  a partir do bórax é de  $-239,7 \text{ kJ/mol}$ , e de

-269,7 kJ/mol a partir do metaborato, pelo que efetivamente há um menor consumo de energia quando o  $\text{NaBH}_4$  é produzido a partir do bórax [30].

No capítulo seguinte serão abordados, com detalhe, os processos usualmente empregues para estudar a reciclabilidade do metaborato de sódio: o processo de moagem com sistema de esferas (em inglês, “*ball milling*”) e o processo eletroquímico.

### 3 A reciclabilidade do metaborato de sódio

Na presente Tese de Mestrado, o estudo da reciclabilidade do metaborato de sódio focar-se-á no levantamento bibliográfico dos métodos mecano-químicos (“*ball milling*”) e dos métodos eletroquímicos, publicados na literatura da especialidade. Serão também descritos os principais métodos instrumentais de análise usados na caracterização dos óxidos de boro/borohidreto de sódio regenerado. Os estudos experimentais, preliminares, realizados no presente trabalho de Tese, com vista à reciclabilidade do  $\text{NaB}(\text{OH})_4$  novamente a  $\text{NaBH}_4$ , abordam apenas o método mecano-químico de “*ball milling*”, e serão apresentados neste capítulo.

#### 3.1 Processo de moagem com sistema de esferas (“*ball milling*”)

A designação anglo-saxónica “*ball milling*” é um tipo de moinho (Figura 10) utilizado para moer/misturar os materiais em pó extremamente fino, através do impacto provocado pelas esferas, ao caírem do topo para a base do moinho, devido ao contínuo movimento de rotação e de revolução do tambor/contentor que as contém.

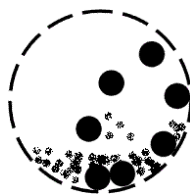


Figura 10 - Esquema representativo da técnica de “*ball milling*” [31].

Assim, este método mecano-químico promove o esmagamento entre partículas, facilitando o contacto entre os reagentes. O esforço feito pelas forças mecânicas favorece a formação de novos produtos, sem ser preciso operar a elevada temperatura e pressão. Este é o principal motivo para o uso da técnica de “*ball milling*” na conversão de  $\text{NaBO}_2$  a  $\text{NaBH}_4$  [31].

Um dos aditivos mais utilizados nos processos de “*ball milling*” é o hidreto de magnésio ( $\text{MgH}_2$ , Equação 7) ou apenas magnésio ( $\text{Mg}$ , Equação 8). A temperatura para a formação de  $\text{NaBH}_4$  situa-se na gama de temperatura para a formação de hidreto de magnésio, o que implica que, aquando da formação de borohidreto, pode

haver a formação de hidróxido de magnésio, caso a temperatura de reação seja mais baixa do que a temperatura de dissociação do  $\text{MgH}_2$  [32].



Segundo Li *et al.*, [32] aumentando a temperatura do reator as partículas de  $\text{NaBO}_2$  aglomeram-se às de Mg formando uma rede de  $\text{NaBO}_2$ . Com o aquecimento contínuo do reator, uma camada de produto poroso ( $\text{NaBH}_4$  e  $\text{MgO}$ ) forma-se nas partículas de Mg. Independentemente do Mg estar hidrogenado ou não, este consegue reagir com o  $\text{NaBO}_2$  e com o  $\text{H}_2$  para produzir  $\text{NaBH}_4$ . O aumento da temperatura favorece a formação de  $\text{NaBH}_4$ , já que a reação é exotérmica [32]. Na Tabela 3, encontram-se registadas as condições operacionais de experiências com vista à produção de  $\text{NaBH}_4$  através de processos de “*ball milling*” [23, 32 - 42].

Salientam-se os trabalhos de Kojima *et al.* [23], Li *et al.* [32] e Kong *et al.* [34], nos quais os procedimentos descritos (nomeadamente na etapa:  $\text{NaBO}_2 + 2\text{MgH}_2 \rightarrow \text{NaBH}_4 + 2\text{MgO}$ ) são semelhantes ao adotado na presente Tese de Mestrado (evitou-se recorrer a elevadas temperaturas de operação e pressão de  $\text{H}_2$ ). Kojima *et al.* [23] executaram as experiências numa autoclave de aço inoxidável com 4  $\text{cm}^3$  de volume interno, utilizando como reagentes  $\text{NaBO}_2$ ,  $\text{MgH}_2$ , Mg e Si e como gases  $\text{H}_2$  e Ar, e obtiveram rendimentos elevados, na gama de 98-99% [23]. Li *et al.* [32] efetuaram o processo de reciclagem num reator de aço com Mg e  $\text{NaBO}_2$  como reagentes, estudando o efeito da hidrogenação do magnésio na formação de  $\text{NaBH}_4$  e variando o tempo de operação e o tipo de moinho utilizado. Chegaram a rendimentos na ordem dos 40 - 50 % (2h), 70 % (4h) e de 76 % (6h) com o “*shaker mill*” e tiveram o rendimento mais baixo (< 6 %) com o moinho “*planetary ball milling*”. Já Kong *et al.* [34] utilizaram como reagentes o metaborato de sódio tetrahidratado ( $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e Mg e a reação decorreu num reator de alta pressão, sendo o rendimento obtido (71 %) inferior ao de Kojima *et al.* [23].

Salienta-se ainda o trabalho de Kayacan *et al.* [38], que produziram borohidreto de sódio num reator “*batch*” de aço inoxidável, recorrendo a bórax anidro ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) e Mg como reagentes, e  $\text{H}_2$  e Ar como gases de reação, obtendo um rendimento de 93%.

No Apêndice C encontra-se uma descrição detalhada das condições operatórias usadas na regeneração de  $\text{NaBH}_4$  via “*ball milling*”, e dos equipamentos utilizados, de todos os trabalhos mencionados na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições experimentais de regeneração de NaBH<sub>4</sub> via “ball milling” presentes na literatura.

	Reação	Temperatura	Pressão	Tempo de operação	Rendimento	“Ball milling”
Kojima <i>et al.</i> , 2003 [23]	$\text{NaBO}_2 + 2\text{MgH}_2 \rightarrow \text{NaBH}_4 + 2\text{MgO}$	550 °C	7 MPa H <sub>2</sub>	2h	97 - 98 %	
	$\text{NaBO}_2 + 2\text{Mg} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{NaBH}_4 + 2\text{MgO}$				98 %	
Li Z P <i>et al.</i> , 2007 [32]	$\text{NaBO}_2 + \text{Mg} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{NaBH}_4 + \text{MgO}$	400 °C			4,80 %	
	$\text{NaBO}_2 + 2\text{MgH}_2 \rightarrow \text{NaBH}_4 + 2\text{MgO}$	426 °C	3.1 MPa H <sub>2</sub>	2h	40 - 50 %	“shaker mill”
				2h	< 6 %	“planetary ball milling”
				4h	70 %	“shaker mill”
				6h	76 %	
Kong <i>et al.</i> , 2009 [34]	$\text{NaBO}_2 + 2\text{MgH}_2 \rightarrow \text{NaBH}_4 + 2\text{MgO}$	Ambiente	Atmosfera inerte de Ar	2h	71 %	“high speed vibrating mill”
Piskin <i>et al.</i> , 2009 [35]	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{SiO}_2 + 20\text{Na} + 10\text{H}_2 \rightarrow 5\text{NaBH}_4 + 8\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CaO}$	400 - 500 °C	3 atm H <sub>2</sub>	4h	94 %	
Zhang <i>et al.</i> , 2009 [36]	$4\text{NaH} + \text{NaBO}_2 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{NaBH}_4 + 2\text{Na}_2\text{SiO}_3$	480 °C	10 MPa H <sub>2</sub>	5h	8 %	
			30 MPa H <sub>2</sub>		32 %	
Alibeyli <i>et al.</i> , 2011 [37]	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{M}(\text{metal}) + \text{MOH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NaBH}_4 + \text{MO}$	550 - 560 °C	40 - 50 bar H <sub>2</sub>	4 - 6h	85 - 90 %	
Kayacan <i>et al.</i> , 2011 [38]	$4\text{Mg} + 4\text{H}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \rightarrow 2\text{NaBH}_4 + 4\text{MgO} + \text{B}_2\text{O}_3$	550 °C	25 bar H <sub>2</sub>		93 %	
Çakanyıldırım <i>et al.</i> , 2011 [39]	$2\text{Na} + \text{B}_2\text{O}_3 + 4\text{MgH}_2 \rightarrow 2\text{NaBH}_4 + 3\text{MgO} + \text{Mg}$	Ambiente	Atmosfera inerte de Ar	100 - 1100 min	25 %	
Çakanyıldırım <i>et al.</i> , 2012 [40]	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 8\text{MgH}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 4\text{NaBH}_4 + 8\text{MgO} + \text{CO}_2$	Ambiente	Atmosfera inerte de Ar	400 min	84 %	
Li <i>et al.</i> , 2003 [33]	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 8\text{MgH}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 4\text{NaBH}_4 + 8\text{MgO} + \text{CO}_2$	Ambiente		1h	78 %	
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 9\text{MgH}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow 4\text{NaBH}_4 + 9\text{MgO} + 2\text{H}_2$				64 %	
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 9\text{MgH}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NaBH}_4 + 9\text{MgO} + \text{H}_2$				67 %	
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 4\text{MgH}_2 \rightarrow 2\text{NaBH}_4 + 4\text{MgO} + \text{B}_2\text{O}_3$				43 %	
Kanturk <i>et al.</i> , 2007 [41]	$x_1\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{SiO}_2 + x_2\text{Na} + x_3\text{H}_2 \rightarrow x_4\text{NaBH}_4 + x_5\text{Na}_2\text{SiO}_3$	400 - 500 °C	22 atm	70 min	97 %	
Figen <i>et al.</i> , 2012 [42]	Borosilicate glass-sodium (BSG-Na) + $8\text{H}_2 \rightarrow 4\text{NaBH}_4 + 7\text{Na}_2\text{SiO}_3$	480 °C	4 atm	200 min	97 %	

### 3.2 Processo electroquímico

O metaborato de sódio produzido, após a reação de hidrólise do  $\text{NaBH}_4$ , pode ser reduzido, electroquimicamente, de volta a  $\text{NaBH}_4$ , num único passo. O processo ocorre numa célula eletrolítica constituída por um ânodo, separado de um cátodo, por uma membrana seletiva à troca de iões, e envolve a conversão de energia elétrica em energia química.

Amendola *et al.* [43] desenvolveram uma célula eletroquímica representada esquematicamente na Figura 11.

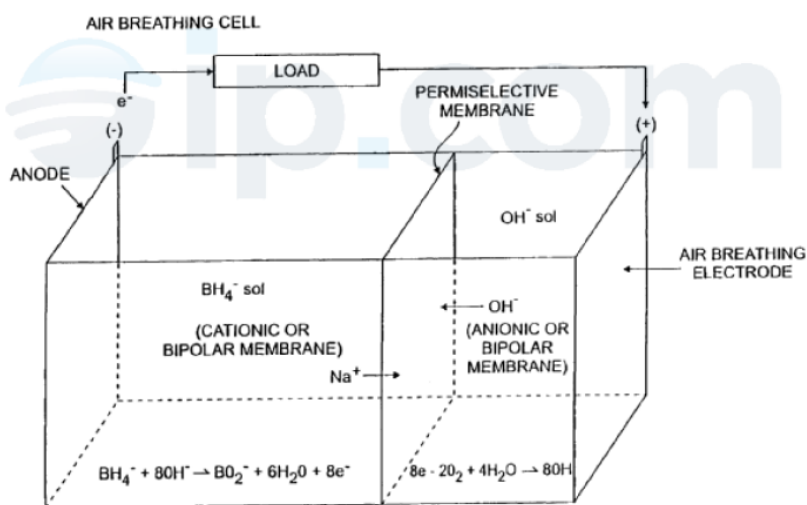


Figura 11 - Representação esquemática da célula eletroquímica desenvolvida por Amendola *et al.* [43] (Patente US 5804329).

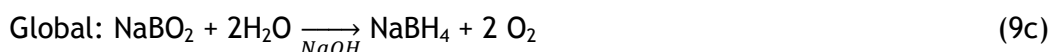
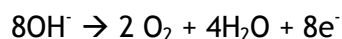
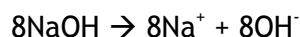
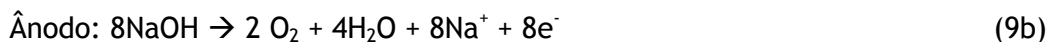
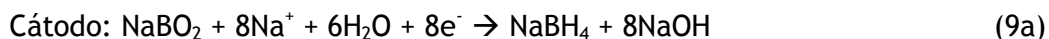
Este processo pode ocorrer em “batch” ou em contínuo. Todas as experiências ocorreram em condições *standard* de operação: a temperatura foi mantida perto dos 25°C, e o pH, entre 12 e 14, por forma a evitar a hidrólise dos produtos formados, com consequente produção de hidrogénio.

Park *et al.* [44] verificaram a formação de bórax decahidratado ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) na conversão eletroquímica do metaborato de sódio com recurso a elétrodos de paládio, platina, ouro e diamante dopado com boro (BDD). O bórax decahidratado é mais reativo na conversão do  $\text{NaBH}_4$ , diminuindo o consumo energético relativamente ao  $\text{NaBO}_2$  [44]. Li *et al.* [33] constataram, no estudo da síntese de  $\text{NaBH}_4$  a partir de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  e  $\text{MgH}_2$  via “ball milling” (à temperatura ambiente), que não havia diferenças significativas entre usar  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ou o metaborato. Quando é utilizado bórax, a energia livre de Gibbs é de -239,7 kJ/mol,



que é significativamente inferior a -269,7 kJ/mol para o  $\text{NaBO}_2$ , concluindo que o bórax permite um menor consumo energético [33].

Cooper *et al.* [45] converteram  $\text{NaBO}_2$  em  $\text{NaBH}_4$ , e as Equações (9a) a (9c) são as envolvidas no processo:



Nas experiências de Mc Lafferty *et al.* [46], como cátodo foram utilizados chumbo, ouro, mercúrio, titânio, prata e cobre; como ânodo foi utilizada grafite, e a membrana de permeabilidade seletiva foi Nafion 112. Óxido de boro e  $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  foram usados como reagentes de partida [46].

Sanli *et al.* [47] também estudaram o melhor catalisador para um mecanismo de redução eletroquímica de  $\text{NaBO}_2$  a  $\text{NaBH}_4$ . Concluíram que a prata (Ag) é bastante adequada para células de combustível de alimentação direta e promissora para células recarregáveis, no entanto devem ser feitos novos estudos com ligas de Ag para aumentar a conversão de  $\text{NaBH}_4$  [47].

Santos *et al.* [48] estudaram a eletrossíntese de  $\text{NaBH}_4$  em meio com sais fundidos e em meio aquoso, utilizando soluções catalíticas alcalinas contendo  $\text{NaBO}_2$  ou  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (Figura 12).

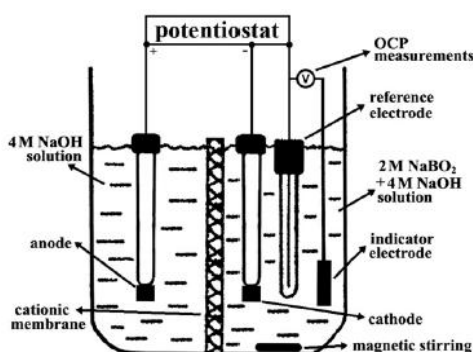
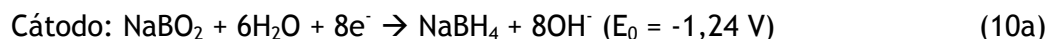
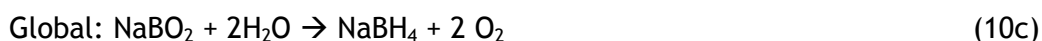
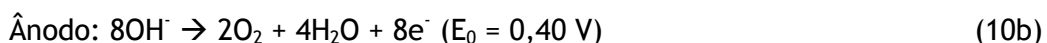


Figura 12 - Célula eletroquímica para eletrólise de  $\text{NaBO}_2$  a 25°C [48].

A eletrossíntese de  $\text{NaBH}_4$  a partir de  $\text{NaBO}_2$  é descrita nas Equações (10a) a (10c):





É possível concluir que a grande maioria dos métodos mecano-químicos descritos na literatura, para regeneração do  $\text{NaBH}_4$  a partir do  $\text{NaBO}_2$ , envolvem uma série de etapas reacionais, com propensão para serem dispendiosas. Por outro lado, há a formação de subprodutos, incluindo produtos residuais [48]. Os processos eletroquímicos, pelo contrário, apresentam-se como uma solução para minimizar estes problemas.

### 3.3 Métodos instrumentais de análise para a caracterização dos produtos de reação

A análise qualitativa e quantitativa do produto de reação resultante do processo “*ball milling*” do  $\text{NaBO}_2$  e  $\text{MgH}_2$ , por exemplo, pode ser feita recorrendo a métodos instrumentais de análise como microscopia eletrónica de varrimento (*Scanning Electron Microscopy* - SEM); espectroscopia de infravermelho (*Fourier Transform-Infra Red* - FT-IR); ressonância magnética nuclear (*Nuclear Magnetic Resonance* - NMR); e difração de raios-X (*X-Ray Diffraction* - XRD). Segue-se uma breve descrição da técnica usada em cada um destes métodos.

- Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

SEM (*Scanning Electron Microscopy*, em inglês) é uma técnica que recorre a um microscópio eletrónico de varrimento para produzir imagens de uma amostra, através da digitalização, com um feixe de eletrões. Os eletrões interagem com os átomos existentes na amostra, produzindo vários sinais que podem ser detetados e que contêm informação acerca da topografia e composição da superfície da amostra. O modo mais comum de deteção é através de eletrões secundários emitidos por átomos excitados pelo feixe de eletrões. Numa superfície plana, o conjunto de eletrões é essencialmente contido pela amostra, mas numa superfície ligeiramente inclinada os eletrões ficam parcialmente expostos e são mais facilmente emitidos. Fazendo uma digitalização da amostra e, detetando os eletrões secundários, é então criada uma imagem que mostra a topografia da superfície [49].

- Espectroscopia de infravermelho (FT-IR)

FT-IR (Fourier Transform - Infra Red Spectroscopy, em inglês) é uma técnica utilizada para estudar a estrutura molecular de uma substância, através da obtenção um espectro de infravermelho de absorção, emissão ou fotocondutividade (a substância pode ser um sólido, líquido ou gás). Em espectroscopia IR, a radiação passa através da amostra, sendo parte dessa radiação emitida e parte transmitida. O espectro resultante representa a absorção e transmissão, criando uma “impressão digital” da amostra, pelo que a cada estrutura molecular corresponde um único espectro. Um espectrofotómetro de IV recolhe, simultaneamente, dados dentro de uma vasta gama espectral. O objetivo consiste em medir quão bem uma amostra absorve luz a cada comprimento de onda. Enquanto outras técnicas de espectroscopia utilizam um feixe de luz monocromático, a FT-IR emite um feixe que contém luz de várias frequências, e mede a quantidade de luz que é absorvida pela amostra. Depois o feixe é alterado de forma a ter diferentes frequências, obtendo-se assim um segundo ponto de dados, sendo o processo repetido várias vezes [50].

- Ressonância magnética nuclear (NMR)

NMR (Nuclear Magnetic Resonance, em inglês) é uma técnica que possibilita determinar a estrutura e a estereoquímica de um composto. Baseia-se num fenómeno físico no qual núcleos existentes num campo magnético absorvem e reemitem radiação eletromagnética. Esta radiação está numa dada frequência de ressonância e depende da força do campo magnético aplicado e das propriedades magnéticas dos isótopos dos átomos. É um fenómeno que ocorre quando os núcleos de certos átomos são imersos num campo magnético estático e expostos a um segundo campo magnético oscilatório. Alguns núcleos experienciam este fenómeno e outros não, dependendo se apresentam uma propriedade denominada *spin* [51].

- Difração de raios-X (XRD)

XRD (X-Ray Diffraction, em inglês) é uma ferramenta que permite a identificação da estrutura química de um material cristalino e providencia informação acerca das dimensões da molécula. Os átomos cristalinos presentes num composto fazem com que um feixe incidente de raios-X seja difratado em várias direções específicas. Através da medição do ângulo e intensidade desses feixes difratados, o cristalógrafo consegue produzir uma imagem tridimensional da densidade eletrónica no cristal. Desta densidade de eletrões, podem ser determinadas as posições dos átomos no cristal e as suas ligações químicas [52].

No presente trabalho de Tese recorreu-se à técnica de difração de raios-X para caracterizar o produto resultante do processo de “*ball milling*” do  $\text{NaB(OH)}_4$  com  $\text{MgH}_2$ .

### 3.4 PARTE EXPERIMENTAL - processo de “*ball milling*”

Este sub-capítulo da Tese de Mestrado é dedicado ao trabalho experimental preliminar que foi realizado para regenerar o  $\text{NaBH}_4$ , a partir da reação de “*ball milling*” entre o metaborato de sódio dihidratado e o  $\text{MgH}_2$ , e segue de perto o estudo apresentado por Kong *et al.* [34]. É feita uma descrição da instalação experimental, dos materiais utilizados, do procedimento adotado e das limitações encontradas.

#### 3.4.1 Materiais e Instalação experimental

Hidreto de Magnésio (da Alfa Aesar) em pó foi disponibilizado pelo Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro. O metaborato de sódio dihidratado - com duas águas estruturais,  $\text{NaB(OH)}_4$  (Fig.13 a), foi obtido através da reação de hidrólise do  $\text{NaBH}_4$  na presença de uma pequena quantidade (2500 ppm) de polímero CMC (à base de celulose) [26]. O metaborato foi usado no estado sólido, cujos cristais foram reduzidos a pó.

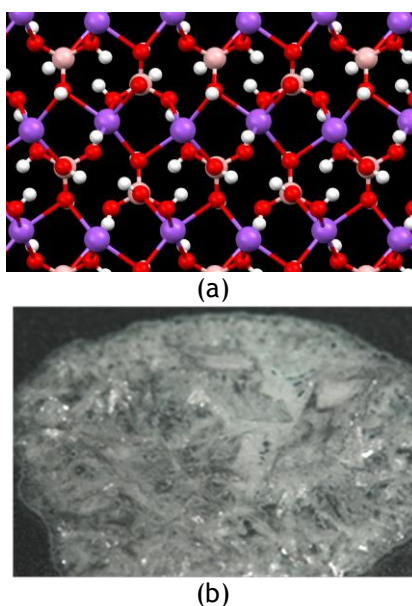


Figura 13 - Estruturas cristalinas do (a)  $\text{NaB(OH)}_4$  e respetiva imagem do cristal (b) [26].

O moinho vibratório utilizado foi o MM200, da Retsch, disponível no Laboratório de Catálise e Materiais do Departamento de Engenharia Química da FEUP (Figura 14). Trata-se de um modelo de bancada versátil e compacto, desenvolvido para moagem a seco de amostras pequenas, misturando e homogeneizando, em poucos segundos, pós e suspensões. Os recipientes de moagem do MM200 realizam oscilações radiais na posição horizontal. A inércia das bolas de moagem causa um impacto muito forte sobre a amostra, pulverizando o material. A combinação dos movimentos dos vasos e das bolas resulta numa intensa mistura da amostra, que pode ser aumentado com o uso de várias bolas de menores dimensões (ver características do equipamento no Apêndice D) [53].



Figura 14 - Moinho vibratório MM 200 [53].

### 3.4.2 Procedimento experimental

Como referido anteriormente, o procedimento experimental adotado no presente trabalho de Tese segue de perto o estudo apresentado por Kong *et al.* [34].

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente. Uma determinada massa dos reagentes, de acordo com a relação molar estequiométrica da reação de “milling” em estudo (1 mole  $\text{NaB(OH)}_4$  : 2 moles de  $\text{MgH}_2$ , ver cálculos no Apêndice A4), foi colocada no moinho vibratório MM200. O tempo de operação foi pré-definido assim como a velocidade de vibração. O produto final foi analisado por XRD.

Assim, partindo da forma cristalina do metaborato de sódio com duas águas estruturais ( $\text{NaB(OH)}_4$ ) e fazendo reagir, via “ball milling” (com duas esferas de moagem de zircônia, com diâmetros aproximados de 10 mm cada uma), com  $\text{MgH}_2$  em pó, em atmosfera inerte (azoto), iniciou-se o estudo preliminar do processo de regeneração de  $\text{NaBH}_4$ , de acordo com a (anteriormente apresentada) reação química, traduzida pela equação (7):



Para isso, fixou-se: (a) a razão molar dos reagentes  $\text{MgH}_2 : \text{NaB(OH)}_4$  de acordo com a estequiometria da reação em 2,07:1; (b) o tempo da reação de “ball milling” em 60 minutos; e (c) a velocidade de vibração do moinho MM200 em 1200 rpm.

Na Figura 15 apresenta-se, sob a forma de um diagrama processual, o procedimento que foi seguido para se tentar regenerar o  $\text{NaBH}_4$  a partir da reação de “ball milling” entre o metaborato de sódio dihidratado e o  $\text{MgH}_2$ .

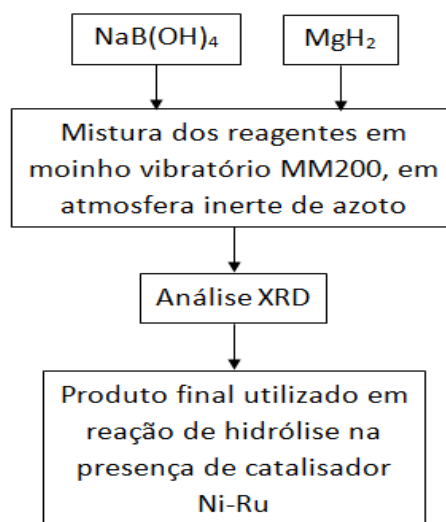


Figura 15 - Diagrama processual do procedimento experimental adotado.

### 3.4.3 Caracterização do borohidreto de sódio regenerado

O produto final, resultante da moagem dos reagentes, de acordo com a reação descrita em (7), foram analisados, utilizando a técnica de difração de raios-X (XRD). O objetivo desta análise é detetar a presença de  $\text{NaBH}_4$  no pó de “milling”, para posterior aferição do rendimento da reação de síntese. Este último pode ser quantificado por recurso a um método extrativo com um solvente adequado.

Como já mencionado, a difração de raios-X é uma técnica analítica não destrutiva e revela informação sobre a estrutura cristalográfica, composição química e as propriedades físicas dos materiais. Os dados de difração foram recolhidos num difratómetro Bruker D8 Advance DaVinci (facilidade do DEMC-UA), numa gama de ângulos de  $10 - 90^\circ$  ( $2\theta$ ) e com um tempo de análise/amostra de 8 min. Os espectros XRD foram analisados por recurso à base ICDD (*International Centre of Diffraction Data*, em inglês) incorporada no *software* EVA (Bruker).

### 3.4.4 Estudo cinético do borohidreto de sódio regenerado

Se confirmada (via XRD) a presença de  $\text{NaBH}_4$  no produto final resultante da reação de “*ball milling*” descrita em (7), um estudo cinético do *borohidreto de sódio regenerado* pode ser efetuado num reator “*batch*” recorrendo à instalação experimental apresentada na Figura 16 (facilidade do LaE206-CEFT-DEQ, FEUP). Esta é constituída por (a) um mini-reator em forma de ovo (volume interno,  $9 \text{ cm}^3$ ), um (b) sistema de aquisição de dados por computador e um (c) protótipo de demonstração didático com uma PEMFC.



Figura 16 - Fotografia da instalação experimental, composta por um (a) reator em forma de ovo, (b) um sistema de aquisição de dados e (c) um protótipo de demonstração didático com uma PEMFC.

O reator (Fig.16 a) tem acoplado um termopar do tipo k, utilizado para monitorizar a temperatura da reação. A pressão do gás ( $\text{H}_2 + \text{ar}$ ) no interior do reator é seguida por um transdutor de pressão adequado. O hidrogénio produzido pode depois ser alimentado a uma célula de combustível do tipo PEMFC, que se encontra depositada no interior de um protótipo de demonstração didático: o “*MicroBoro Bus*”.

O sistema de aquisição de dados (de pressão e temperatura) por computador recorre ao *software LabVIEW*, onde é possível se registar, num ficheiro de dados, os valores de pressão e temperatura reacionais ao longo do tempo para posterior tratamento.





## 4 Resultados e Discussão

Os resultados experimentais do processo de “*ball milling*”, de  $\text{NaB(OH)}_4$  com  $\text{MgH}_2$ , são apresentados neste capítulo. Devido a limitações da instalação experimental (detecção de fuga de  $\text{H}_2$  durante o processo de “*ball milling*”), o tempo de “*milling*” foi abruptamente interrompido decorridos 5 minutos do início da reação. Em consequência, a análise XRD não revelou a formação de  $\text{NaBH}_4$  no pó resultante do “*milling*”. Tomou-se então a decisão de não efetuar o estudo cinético previsto (pois a análise XRD comprovou a ausência de borohidreto de sódio regenerado).

### 4.1 Reciclabilidade do metaborato de sódio pelo processo de “*ball milling*”

Kong *et al.* [34] efetuaram a síntese do borohidreto de sódio a partir de  $\text{NaBO}_2$  e  $\text{MgH}_2$  e obtiveram como produtos de reação  $\text{NaBH}_4$  e  $\text{MgO}$ , sendo que este último pode, por eletrólise, originar novamente  $\text{Mg}$  que, ao ser hidrogenado a alta pressão, forma  $\text{MgH}_2$ . A separação de  $\text{NaBH}_4$  da mistura reacional final foi feita por extração, seguida de filtração, com isopropilamina. Estes autores concluíram que a duração ideal para o processo de “*ball milling*” seria de aproximadamente 2h, pois obtém-se picos mais distintos da presença de  $\text{NaBH}_4$  na análise XRD. Tiveram em consideração o tempo de moagem e o fator BPR (*ball/power ratio*, em inglês), que é razão entre a dimensão das esferas de moagem e a dimensão média dos reagentes em pó, já que estes parâmetros influenciam o rendimento da formação de  $\text{NaBH}_4$  regenerado, pois a energia de colisão entre as esferas favorece a síntese e cristalização de  $\text{NaBH}_4$ . Com um tempo de moagem de 2h (em atmosfera inerte de Ar) e BPR de 50:1, obtiveram um rendimento de 71 %. Por forma a evitar a reação entre o  $\text{MgH}_2$  e os constituintes do ar, o processo de síntese/“*ball milling*” teve que ser conduzido em atmosfera inerte (daí o uso de árgon, cuja pressão, inferior a 2 bar, pouco afeta o rendimento da formação de  $\text{NaBH}_4$ ). Verificaram ainda que a razão molar dos reagentes também afeta o rendimento, pelo que esta convém ser ligeiramente superior à razão molar estequiométrica, para que os rendimentos, da formação de  $\text{NaBH}_4$ , sejam favoráveis.

Na presente Tese de Mestrado, os reagentes ( $\text{MgH}_2 + \text{NaB(OH)}_4$ ) foram colocados no interior de um cilindro de moagem (pertencente ao moinho reacional MM200, cujo fecho não era completamente estanque a gases), em atmosfera inerte de azoto, por recurso a uma *glovebox*, disponibilizada pelo Departamento de

Engenharia de Minas da FEUP. Posteriormente, o cilindro de moagem foi acoplado ao moinho vibratório, procedendo-se ao “*ball milling*”, para um tempo de reação pré-programado de 60 min a 1200 rpm. Contudo, verificou-se, com um detetor de hidrogénio, a libertação de  $H_2$  para o meio circundante passados breves minutos após o início da reação. Esta fuga de  $H_2$  colocou em risco o próprio funcionamento do equipamento MM200 (equipamento elétrico). Decidiu-se, então, interromper o processo de moagem após 5 min do seu início. Efetivamente, devido ao facto do hidrogénio gasoso ser uma molécula muito pequena e leve, facilmente se “escapa” através de uma pequena fenda. Confirmou-se, posteriormente, que por causa do *design* do cilindro de moagem, assim como do sistema de acoplamento deste ao moinho vibratório, a necessária estanquicidade do processo de “*milling*” não estava assegurada. Mesmo assim, o produto resultante de 5 minutos de “*ball milling*” foi analisado por XRD.

A Figura 17 mostra os espectros simultâneos do cristal  $NaBH_4$  (de cor vermelha) e do pó de “*milling*” (de cor azul), este último obtido após 5 minutos de reação. Verifica-se que, de facto, não há sobreposição dos picos mais definidos das amostras analisadas, o que prova a não conversão dos  $BO_2^-$  em  $BH_4^-$  decorridos 5 minutos de reação.

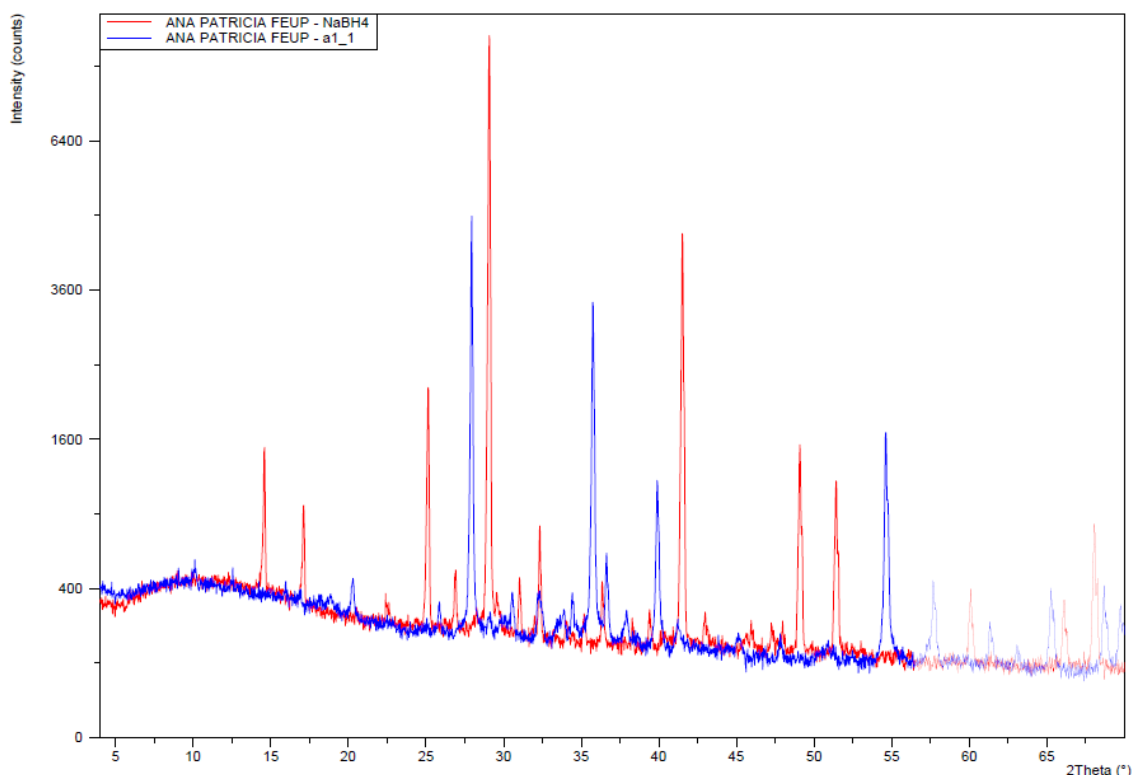


Figura 17 - Espectros XRD do  $NaBH_4$  e do produto de “*ball milling*” de  $NaB(OH)_4$  com  $MgH_2$ , na razão molar 1:2,07, em atmosfera inerte de azoto, para as condições de operação testadas (5 min e 1200 rpm)

O espectro assinalado a cor azul na Figura 17 é maioritariamente  $\text{MgH}_2$  ainda por reagir.

#### 4.1.1 Hidrólise catalisada do borohidreto de sódio regenerado

Tendo-se verificado a não ocorrência de formação de  $\text{NaBH}_4$ , após 5 minutos da reação do  $\text{NaB(OH)}_4$  com  $\text{MgH}_2$ , comprovado pela análise de XRD, não foi possível realizar os estudos da hidrólise catalisada do borohidreto de sódio *regenerado* inicialmente previstos.

#### 4.1.2 Viabilidade comercial do processo

A viabilidade comercial do processo de reciclabilidade do metaborato de sódio (dihidratado) em estudo, de volta a borohidreto de sódio, pode ser feita por recurso a uma análise termodinâmica, tendo por base os métodos de “*ball milling*” e eletroquímicos já referidos anteriormente. Na Figura 18 está representado esquematicamente o ciclo da hidrólise do  $\text{NaBH}_4$  [54], com as etapas de regeneração do  $\text{NaBO}_2$  a  $\text{NaBH}_4$  na presença de  $\text{MgH}_2$  e, para este último, a sua síntese por hidrogenação de Mg. Destaca-se a zona dentro do polígono verde, que corresponde às etapas estudadas na presente Tese de Mestrado.

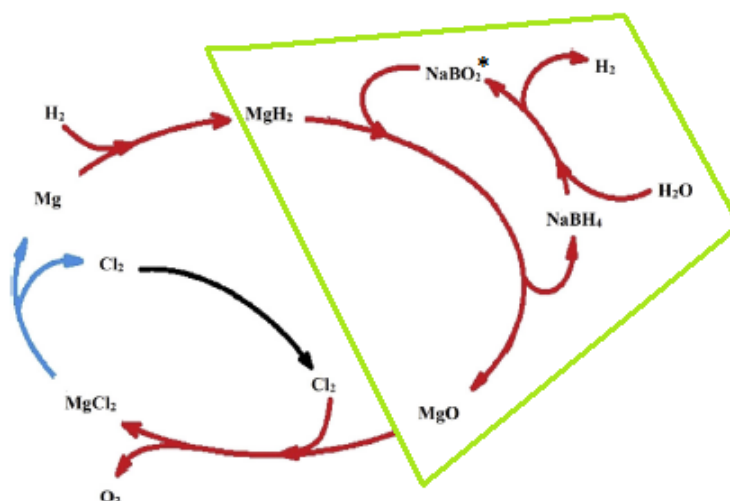


Figura 18 - Ciclo da hidrólise de  $\text{NaBH}_4$  com reciclagem de  $\text{NaBO}_2$  na presença de  $\text{MgH}_2$ . O metaborato de sódio pode ocorrer na forma  $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (com águas cristalinas) ou na forma  $\text{NaB(OH)}_4$  (com águas estruturais) [54].

Na Tabela 4 encontram-se as entalpias de reação totais associadas a cada uma das reações estudadas e as respetivas energias livres de *Gibbs* (ver cálculo detalhado no Apêndice A3).

Constata-se, por análise dos valores patentes na Tabela 4, que as reações associadas ao método de “*ball milling*” apresentam uma entalpia global negativa, o que indica que são reações exotérmicas. Os valores da energia livre de *Gibbs* associados são negativos, pelo que, teoricamente, a reação é espontânea e pode ocorrer a qualquer temperatura.

No que diz respeito às reações envolvidas nos processos eletroquímicos, de acordo com os trabalhos publicados de Cooper *et al.* [45] e de Santos *et al.* [48], o processo eletroquímico é endotérmico, ou seja, não reduz o *input* energético quando comparado (teoricamente) ao método mecano-químico.

Na Figura 20 faz-se uma comparação, em termos das reações principais envolvidas, entre os dois métodos de regeneração do borohidreto de sódio.

Verifica-se, por análise das equações descritas na Figura 19, que o método eletroquímico apresenta menos etapas reacionais, com tendência a serem mais dispendiosas do que o de “*ball milling*”, além de que há menor propensão à formação de produtos residuais.

Com o intuito de aprofundar o estudo sobre a viabilidade comercial do processo de reciclabilidade do metaborato de sódio (dihidratado) adotado no presente trabalho de Tese, estimaram-se os custos envolvidos (materiais e operacionais), tendo por base o diagrama processual apresentado na Figura 15.

Tabela 4 - Entalpias totais e energias livres de Gibbs das reações associadas aos métodos de “ball milling” e eletroquímico.

Método de “ball milling”			
Autor	Reação	$\Delta H_{\text{reação}}$ (KJ)	$\Delta G_{\text{reação}}$ (KJ)
Kojima <i>et al.</i> [23] Li Z P <i>et al.</i> [32] Kong <i>et al.</i> [34]	$\text{NaBO}_2 + 2\text{MgH}_2 \rightarrow \text{NaBH}_4 + 2\text{MgO}$	-231,25	-252,52
Kojima <i>et al.</i> [23] Li Z P <i>et al.</i> [32]	$\text{NaBO}_2 + 2\text{Mg} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{NaBH}_4 + 2\text{MgO}$	-381,85	-324,32
Zhang <i>et al.</i> [36]	$4\text{NaH} + \text{NaBO}_2 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{NaBH}_4 + 2\text{Na}_2\text{SiO}_3$	-353,67	-357,39
Kayacan <i>et al.</i> [38]	$4\text{Mg} + 4\text{H}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \rightarrow 2\text{NaBH}_4 + 4\text{MgO} + \text{B}_2\text{O}_3$	-758,22	-615,01
Çakanyildirim <i>et al.</i> [39]	$2\text{Na} + \text{B}_2\text{O}_3 + 4\text{MgH}_2 \rightarrow 2\text{NaBH}_4 + 3\text{MgO} + \text{Mg}$	-619,43	-630,75
Çakanyildirim <i>et al.</i> [39] Li <i>et al.</i> [33]	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 8\text{MgH}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 4\text{NaBH}_4 + 8\text{MgO} + \text{CO}_2$	-944,18	-1022,05
Li <i>et al.</i> [33]	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 9\text{MgH}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow 4\text{NaBH}_4 + 9\text{MgO} + 2\text{H}_2$	-1352,10	-1448,14
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 9\text{MgH}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NaBH}_4 + 9\text{MgO} + \text{H}_2$	-1707,08	-1767,42
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 4\text{MgH}_2 \rightarrow 2\text{NaBH}_4 + 4\text{MgO} + \text{B}_2\text{O}_3$	-457,02	-471,41
Método eletroquímico			
Cooper <i>et al.</i> [45] Santos <i>et al.</i> [48]	$\text{NaBO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBH}_4 + 2\text{O}_2$	1396,05	1274,67

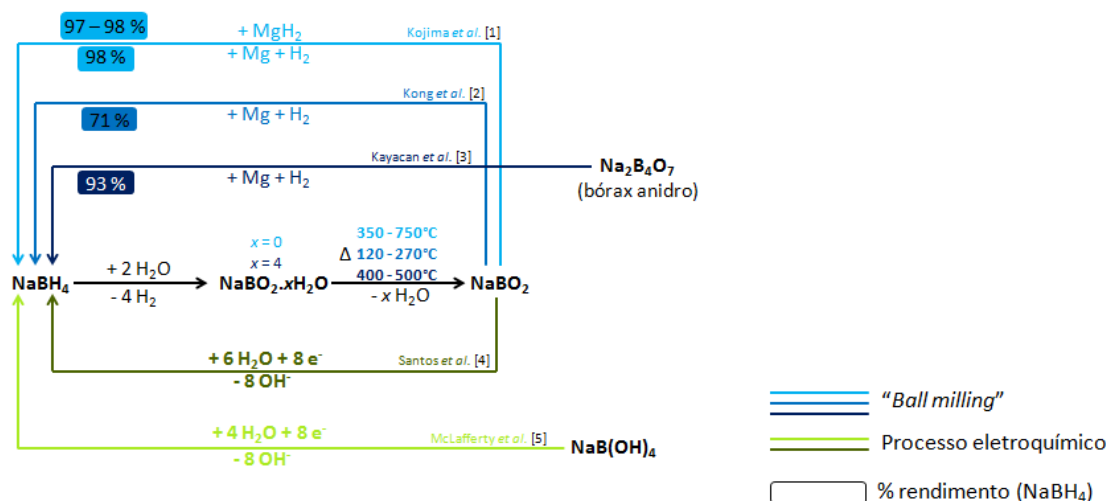


Figura 19 - As principais reações envolvidas nos processos de regeneração de  $\text{NaBH}_4$ .

Na Tabela 5 encontram-se os custos associados à compra de cada um dos reagentes utilizados, de acordo com o orçamento fornecido pela empresa José Manuel Gomes dos Santos (JMGS, Apêndice B2). O custo de aquisição do moinho vibratório de “ball milling” (facilidade disponível no LCM-DEQ, FEUP) e ainda o custo das análises XRD são indicados na mesma tabela.

Tabela 5 - Custos dos reagentes e equipamentos utilizados.

Custo dos reagentes / kg		Estimativa dos custos de regeneração do $\text{NaBH}_4$ (base de cálculo de 100 g)
$\text{NaBH}_4$	€ 627 / kg	€ 67
Água destilada	€ 0,20 / kg	€ 19
$\text{MgH}_2$	€ 6.190 / kg	€ 861
Custos do equipamento e análises		Estimativa do custo total
Reator “ball milling”	€ 10.000	€ 947
Análise XRD	€ 30 / h	

É ainda apresentado, na tabela anterior, uma estimativa dos custos de regeneração do  $\text{NaBH}_4$ , via “ball milling” do  $\text{NaB(OH)}_4$  e  $\text{MgH}_2$ , considerando uma base de cálculo de 100 g de borohidreto de sódio (PA).

A instalação experimental (Figura 16), construída para os estudos cinéticos de produção de hidrogénio via hidrólise catalisada do  $\text{NaBH}_4$ , disponível no LabE206-CEFT-DEQ, FEUP, engloba um custo total aproximado de € 750. Será também esta a instalação a usar no estudo cinético da hidrólise catalisada do  $\text{NaBH}_4$  (em trabalhos futuros, posteriores aos da presente Tese).

Pode-se pois concluir que o processo associado ao fecho do ciclo do hidrogénio, via  $\text{NaBH}_4$ , para pequena escala, engloba um custo ~ 12.000 Euros.

Efetivamente, o processo de reciclabilidade de  $\text{NaBO}_2$  de volta a  $\text{NaBH}_4$ , por “*ball milling*”, adotado nesta Tese de Mestrado, apresenta um custo inicial relativamente elevado no que diz respeito à instalação experimental, devido principalmente ao moinho vibratório de “*ball milling*” (ronda € 10.750). No entanto, este custo inicial poderá compensar o investimento, uma vez que o tempo de vida útil dos equipamentos envolvidos é elevado, pelo que, posteriormente, os custos estarão apenas dependentes da compra dos reagentes e dos gastos energéticos.

O processo de “*ball milling*” adotado (Figura 15), tem um custo parcelar elevado, no que diz respeito aos reagentes envolvidos, muito devido à opção pelo hidreto de magnésio  $\text{MgH}_2$  (€ 6.190/kg). Este custo poderá ser minimizado se se optar por hidrogenar pó de Mg (€ 400/kg) aquando da reação de “*ball milling*”. Contudo, realça-se, pela positiva, que o processo de “*ball milling*” adotado ocorre à temperatura ambiente e, devido ao facto de operarmos com um metaborado de sódio dihidratado, com águas estruturais em vez de águas cristalinas, suprime gastos energéticos usualmente associados às etapas de desidratação dos metaboratos de sódio.

A contribuição inovadora do presente trabalho de Tese - em que se tentou regenerar  $\text{NaBH}_4$  a partir de “*ball milling*” de  $\text{NaB(OH)}_4$  com  $\text{MgH}_2$ , não teve custos energéticos associados à etapa de desidratação (usual) do metaborato de sódio. Pela análise XRD, efetuada ao pó resultante do “*ball milling*”, comprovou-se que a adição de pequenas quantidades de um polímero como o CMC [26] à reação de hidrólise do borohidreto de sódio possibilitou a obtenção de cristais de metaborato de sódio com duas águas estruturais, em vez de duas águas cristalinas (Figura 14), com consequente eliminação de passos de desidratação. Este resultado é corroborado pela análise de cristalografia de raios-X previamente efetuada [26] e está de acordo com o trabalho de Kanturk *et al.* [27] que estudaram a cinética de desidratação do metaborato de sódio tetrahidratado e os custos energéticos associados.

Conclui-se pois, se for possível regenerar  $\text{NaBH}_4$  a partir do  $\text{NaBO}_2$  em pequena escala, os custos dos reagentes (~ € 1000) serão mitigados, uma vez que, fechado o

ciclo do hidrogénio, é possível produzir  $H_2$  para células PEM e regenerar simultaneamente o  $NaBH_4$  em *loop*, pelo que só se necessitaria da aquisição de novos reagentes ao fim de algumas utilizações.



## 5 Conclusões

O hidrogénio apresenta-se como uma importante alternativa aos combustíveis fósseis devido ao seu elevado poder energético, quando comparado com combustíveis “tradicionais” como a gasolina ou o gasóleo. Tratando-se de um composto gasoso à temperatura ambiente, apresenta um elevado volume o que dificulta o seu armazenamento.

Existem hidretos químicos, como o borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), com a capacidade de armazenar hidrogénio e também de o produzir, através de uma reação de hidrólise, alimentando sob demanda células de combustível do tipo PEM. Estas podem ser introduzidas em veículos e revolucionar a indústria dos transportes devido à utilização do  $\text{H}_2$  como combustível, produzindo apenas vapor de água e calor como produtos de reação.

A reação de hidrólise do  $\text{NaBH}_4$  produz  $\text{H}_2$  e um sub-produto: o metaborato de sódio ( $\text{NaBO}_2$ ). Como este sub-produto não deve ser desperdiçado, é muito importante encontrar formas de o reciclar de volta a  $\text{NaBH}_4$ , que é um vetor de hidrogénio/energia caro.

A presente Tese de Mestrado focou-se em aprofundar o estudo de reciclabilidade do metaborato de sódio de novo a borohidreto de sódio através do levantamento bibliográfico dos dois métodos mais descritos na literatura: o método de “*ball milling*” e o método eletroquímico. O método de “*ball milling*” é um método mecano-químico em que os reagentes são reduzidos a um pó muito fino, num reator vibratório com esferas, devido ao impacto por estas causado. O esforço mecânico exercido pelas esferas leva à formação de novos produtos sem a necessidade de operar a elevadas temperaturas ou pressões, sendo esta uma das vantagens deste método. O método eletroquímico, por outro lado, ocorre numa célula eletroquímica constituída por um ânodo, um cátodo e uma membrana seletiva e permite a regeneração do  $\text{NaBH}_4$  em menos etapas reacionais e com menor formação de subprodutos.

Dos estudos publicados pelo grupo CEFT-Energia, é possível concluir que, na hidrólise catalisada do borohidreto de sódio em reator “*batch*”, a velocidade de formação de hidrogénio é favorecida pelo aumento da temperatura e da pressão e pela diminuição da concentração de  $\text{NaBH}_4$ , pois assim diminui a concentração de  $\text{NaBO}_2$  formado que, excedendo o seu limite de solubilidade, pode precipitar e tapar a superfície do catalisador, inibindo a produção de  $\text{H}_2$ . De acordo com Ferreira *et al.*

[18], a base do reator também afeta a produção de  $H_2$ , pelo que a forma cónica é mais favorável, devido ao aumento do contacto entre os reagentes, no caso de a hidrólise ocorrer na fase sólida, com quantidade estequiométrica de água, aumentando assim a densidade energética gravimétrica do sistema (esta última calculada com base nos materiais reagentes).

Contudo, no que diz respeito à reciclabilidade do metaborato de sódio a borohidreto de sódio, o metaborato aparece sempre na sua forma hidratada (com 2 ou 4 moles de água), para temperaturas de operação inferiores a  $80^\circ\text{C}$ , sendo necessário eliminar estas moles de água, para que a reciclagem seja possível.

Ferreira *et al.* [26] estudaram a adição de um polímero à base de celulose - CMC - à hidrólise do  $\text{NaBH}_4$  e concluíram que os cristais de metaborato de sódio apresentavam duas moléculas de água estrutural ( $\text{NaB(OH)}_4$ ) em vez de cristalina ( $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), o que facilita a desidratação, ajudando o processo de reciclabilidade e reduzindo os custos energéticos associados. É partindo do conhecimento deste facto que se arquitetou o trabalho experimental da presente Tese de Mestrado, onde houve a preocupação de escolher um processo que minimizasse o *input* energético.

O trabalho experimental efetuado na presente Tese de Mestrado abarca um primeiro estudo experimental do Grupo de investigação do CEFT-Energia sobre a regeneração do  $\text{NaBH}_4$  a partir de metaboratos (dihidratados) em condições operatórias *standard*. Baseou-se no estudo apresentado por Kong *et al.* [34], que recorre ao processo de “*ball milling*”, em atmosfera inerte e à temperatura ambiente, para regenerar o  $\text{NaBH}_4$  através da reação mecano-química do metaborato de sódio com  $\text{MgH}_2$ . Assim, o processo de reciclabilidade adotado englobou a reação do  $\text{NaB(OH)}_4$  (resultante da hidrólise do  $\text{NaBH}_4$  na presença do polímero CMC) com o hidreto de magnésio em pó,  $\text{MgH}_2$  (fornecido pela Universidade de Aveiro).

O processo experimental seguido para a regeneração do  $\text{NaBH}_4$  ocorreu no moinho vibratório MM200 da Retsch (facilidade do LCM-DEQ, FEUP), onde se introduziram duas esferas de zircónia (de  $\sim 10$  mm de diâmetro) no copo de mistura dos reagentes, em atmosfera inerte de azoto e à temperatura ambiente. O tempo de operação foi pré-programado para 60 min, a velocidade de vibração para 1200 rpm e a razão molar dos reagentes  $\text{MgH}_2 : \text{NaB(OH)}_4$  para 2,07:1, tendo por base a estequiometria da reação. Contudo, no decorrer do processo de “*ball milling*”, detetou-se a libertação de hidrogénio, o que colocou em risco o equipamento (moinho vibratório, alimentado a eletricidade) e a sua envolvente. Como o hidrogénio é uma molécula muito pequena e leve e o cilindro de mistura onde ocorreu a reação de “*milling*” não ser efetivamente estanque, o  $H_2$  acabou por se

“escapar”, colocando em risco a segurança da execução experimental. Assim, por ter sido detetada fuga de  $H_2$ , a duração do “*ball milling*” foi de apenas 5 min, a 1200 rpm.

O produto final resultante (de cinco minutos) de “*ball milling*”, a partir do metaborato de sódio com duas águas estruturais, foi posteriormente analisado por difração de raios-X. Não tendo sido detetado a formação de  $NaBH_4$ , tomou-se a decisão de não efetuar o estudo cinético inicialmente previsto.

Do estudo termodinâmico efetuado, conclui-se que as reações de regeneração do  $NaBH_4$  a partir do metaborato de sódio associadas ao processo de “*ball milling*” têm uma entalpia de reação global negativa, logo são reações exotérmicas. Os respetivos valores da energia livre de *Gibbs* são negativos, pelo que, teoricamente, a reação é espontânea e pode ocorrer a qualquer temperatura. Por outro lado, as reações associadas ao método eletroquímico apresentam uma entalpia global positiva, sendo endotérmicas, e a energia livre de *Gibbs* é também positiva, o que demonstra que não são espontâneas, pelo que, para ocorrerem, é necessário fornecer energia ao sistema.

Por último, e relativamente à estimativa dos custos associados ao processo de “*ball milling*” adotado para a reciclabilidade de metaborato de sódio a borohidreto de sódio, subjacente ao trabalho experimental apresentado neste manuscrito, é possível concluir que o custo associado aos equipamentos é elevado, uma vez que a instalação experimental, disponível para a produção de  $H_2$ , apresenta um custo de € 750 e o moinho vibratório de “*ball milling*” tem um preço de aquisição que ronda os € 10.000. Como estes equipamentos apresentam um tempo de vida útil elevado, o custo de aquisição poderá ser compensado ao longo do tempo de utilização. Por outro lado, o custo de aquisição dos reagentes (~ € 750) pode ser diminuído pelo fecho do ciclo de  $H_2$ , através da regeneração do  $NaBH_4$  a partir do  $NaBO_2$ , ainda que em pequena escala.



## 6 Apreciação do trabalho de Tese

O trabalho desenvolvido na presente Tese de Mestrado tentou demonstrar que pode ser possível a regeneração do  $\text{NaBH}_4$  a partir de  $\text{NaBO}_2$  em condições de operação *standard*. O conceito de reciclabilidade é essencial para o fecho do ciclo do hidrogénio, via hidrólise catalisada de borohidreto de sódio, se se pretender a utilização deste hidreto químico como combustível em células PEM e também como alternativa aos combustíveis fósseis.

### 6.1 Objetivos alcançados

Os principais objetivos estabelecidos no Plano de Trabalhos da presente Tese de Mestrado foram atingidos. Foi feito um estudo aprofundado dos possíveis percursos da reciclabilidade dos boratos de sódio em borohidreto de sódio existentes na literatura. Tentou-se a regeneração de  $\text{NaBH}_4$  através do método de “*ball milling*” em condições *standard* de temperaturas e pressões. Um levantamento das principais técnicas instrumentais de análise para caracterização dos produtos de reação foi feito com sucesso, tendo-se optado por recorrer apenas à difração de raios-X (XRD) para a caracterização dos pós resultantes do “*milling*” por uma questão de contenção orçamental. Por último, estudou-se a viabilidade comercial do processo de reciclabilidade adotado, concluindo que o “*ball milling*” é um método viável.

### 6.2 Limitações e proposta para trabalho futuro

Relativamente às limitações encontradas, uma delas foi a falta de informação rigorosa a nível da descrição dos procedimentos experimentais existentes na literatura, impossibilitando uma reprodução experimental fiel. Nesse sentido, a adoção de um procedimento simples, que não envolvesse elevados *inputs* de energia, foi sempre um objetivo em mente, pelo que a parte experimental desta Tese de Mestrado segue muito de perto o trabalho de Kong *et al.* [34], que se apresenta, quando comparado com outros trabalhos da especialidade, com maior rigor experimental. Não foi explorada a parte experimental da eletrossíntese do  $\text{NaBH}_4$  pelo que é pertinente fazê-lo num trabalho futuro. Contudo, a impossibilidade de acesso a um moinho vibratório, que operasse sobre pressão de hidrogénio, implicou que o “*ball milling*” fosse interrompido após 5 min do início da reação, ficando-se muito aquém dos 60 min fixados inicialmente. Efetivamente, a libertação de  $\text{H}_2$

ocorrida comprometeu o bom funcionamento do moinho vibratório, que é alimentado a eletricidade.

Regista-se ainda a dificuldade de aquisição dos alguns dos reagentes necessários, nomeadamente o  $\text{MgH}_2$ , que contribuiu para atrasar o trabalho experimental de acordo com o calendário de atividades previsto.

Como proposta para trabalho futuro, sugere-se ser feito um copo de mistura cilíndrico, que se adapte ao moinho vibratório MM200 da Retsch, por exemplo, a partir de uma cavilha de aço inoxidável, sem a existência de partes soldadas, para se evitar qualquer difusão de  $\text{H}_2$ .

Poderão ser testados outros hidretos, em substituição do  $\text{MgH}_2$ , ou recorrer-se à hidrogenação de metais como o Mg ou o Al, para catalisar o processo de conversão dos metaboratos de sódio a  $\text{NaBH}_4$  por “*ball milling*”. Uma alternativa, em termos de hidretos, poderá ser o  $\text{NaAlH}_3$ .

### 6.3 Apreciação final

Com a crescente procura de alternativas aos combustíveis fósseis, o borohidreto de sódio como vetor de hidrogénio/energia apresenta-se como uma boa alternativa, já que simultaneamente permite a produção e armazenamento de  $\text{H}_2$ , podendo ser utilizado diretamente como combustível em células de combustível do tipo PEM, nas quais é produzida energia elétrica, com grande aplicação em dispositivos portáteis como computadores e telemóveis.

Com o desenvolvimento de métodos economicamente viáveis para o fecho do ciclo do hidrogénio, via a hidrólise catalisada do  $\text{NaBH}_4$ , a regeneração do borohidreto de sódio a partir do metaborato de sódio impõe-se como alternativa energética limpa e possível. Contudo, são necessários mais estudos para compreender os mecanismos envolvidos nas reações de síntese do  $\text{NaBH}_4$  a partir do  $\text{NaBO}_2$ .

Melhoramentos na produção de  $\text{H}_2$  e na regeneração de  $\text{NaBH}_4$  são imprescindíveis para que seja possível uma utilização deste vetor de energia/hidrogénio em grande escala.

## 7 Referências bibliográficas

- [1] S. Fernando, S. Fernando, O Combustível “Hidrogénio”, educação, ciência e tecnologia, 252-270.
- [2] L. Schlapbach, Hydrogen-fuelled vehicles (2009).
- [3] S. Dutta, A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource, J. of Industrial and Engineering Chemistry 20 (2014) 1148-1156.
- [4] S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 9349-9384.
- [5] [www.stefanelli.eng.br/webpage/celula-combustivel/celula-a-combustivel.html](http://www.stefanelli.eng.br/webpage/celula-combustivel/celula-a-combustivel.html) (acesso em 25 de Março de 2015).
- [6] <http://geostones.blogspot.pt/2011/12/batarias-de-hidrogenio.html> (acesso em 25 de Março de 2015).
- [7] <http://oglobo.globo.com/projetos/painelfgv/mat/mat14.asp> (acesso em 25 de Março de 2015).
- [8] Hidrogénio: Um Elo do Futuro, Zoom (suplemento comercial integrante do Jornal de Notícias e Diário de Notícias), Edição de 21 de novembro de 2014.
- [9] A. R. Marques, A. F. Augusto, P. T. Monteiro, O hidrogénio como vetor energético nos transportes, *Seminários de Desenvolvimento Sustentável* (2004).
- [10] Human Development Index - 2010 data United Nations; Annual Per Capita Electricity Consumption (kWh) - 2007 data World Bank. pdf (acesso em 25 de Março de 2015).
- [11] T. L. Farias, O hidrogénio e as pilhas de combustível: perspectivas de aplicação no setor dos transportes. Seminários sobre desenvolvimento sustentável (Outubro 2004).
- [12] M. J. F. Ferreira, V. R. Fernandes, L. Gales, C. M. Rangel, A. M. F. R. Pinto, Effects of the addition of an organic polymer on the hydrolysis of sodium tetrahydroborate in batch reactors, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 11456-11469.
- [13] U. B. Demirci, P. Miele, Chemical hydrogen storage: “material” gravimetric capacity versus “system” gravimetric capacity, Energy Environ. Science 4 (2011) 3334-3341.

- [14] G. Moussa, R. Moury, U. B. Demirci, T. Sener, P. Miele, Boron-based hydrides for chemical hydrogen storage, *Int. J. Energy Res.* 37 (2013) 825-842.
- [15] U. B. Demirci, O. Akdim, P. Miele, Ten-year efforts and a no-go recommendation for sodium borohydride for on-board automotive hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 2638-2645.
- [16] D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, Sodium borohydride as a fuel for the future, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 3980-4001.
- [17] A. L. Poças, A. M. N. Marques, D. M. C. Sousa, D. S. Fernandes, I. M. Silva, J. A. Costa, J. C. Lopes, Células de combustível de borohidreto direto, Projeto FEUP 2013/2014.
- [18] M. J. F. Ferreira, L. Gales, V. R. Fernandes, C. M. Rangel, A. M. F. R. Pinto, Alkali free hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen generation under pressure, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 9869-9878.
- [19] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, J. R. Gilbreath, H. E. Hoekstra, K. Hyde, Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 215-219.
- [20] S. C. Amendola, S. L. Sharp-Goldman, M. S. Janjua, N. C. Spencer, M. T. Kelly, P. J. Petillo, M. Binder, A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst, *Int. J. of Hydrogen Energy* 25 (2000) 969-97.
- [21] S. C. Amendola, S. L. Sharp-Goldman, M. S. Janjua, N. C. Spencer, M. T. Kelly, P. J. Petillo, M. Binder, An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst, *J. of Power Sources* 85 (2000) 186-189.
- [22] Y. Kojima, Y. Kawai, H. Nakanishi, S. Matsumoto, Compressed hydrogen generation using chemical hydride, *J. of Power Sources* 135 (2004) 36-41.Y.
- [23] Y. Kojima, T. Haga, Recycling process of sodium metaborate to sodium borohydride, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 989-993.
- [24] A. M. F. R. Pinto, D. S. Falcão, R. A. Silva, C. M. Rangel, Hydrogen generation and storage from hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 1341-1347.
- [25] M. J. F. Ferreira, F. Coelho, C. M. Rangel, A. M. F. R. Pinto, Batch sodium borohydride hydrolysis systems: Effect of sudden valve opening on hydrogen generation rate, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 1947-1953.



- [26] M. J. F. Ferreira, V. R. Fernandes, L. Gales, C. M. Rangel, A. M. F. R. Pinto, Effects of the addition of an organic polymer on the hydrolysis of sodium tetrahydroborate in batch reactors, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 11456-11469.
- [27] A. Kanturk, M. Sari, S. Piskin, Synthesis, crystal structure and dehydration kinetics of  $\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *Korean J. Chem. Eng.*, 25 (6), 1331-1337 (2008)
- [28] R. M. Mohring, Y. Wu, Hydrogen generation via sodium borohydride, *Hydrogen in Materials and Vacuum Systems - AIP Conf. Proc.* 90 (2003) 90-100.
- [29] C. R. Cloutier, A. Alfantazi, E. Gyenge, Physicochemical properties of alkaline aqueous sodium metaborate solutions, *J. of Fuel Cell Science and Technology* 4 (2007) 88-98.
- [30] Ç. Çakanyildirim, M. Gürü, Hydrogen cycle with sodium borohydride, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 4634-4639.
- [31] [https://en.wikipedia.org/wiki/Ball\\_mill](https://en.wikipedia.org/wiki/Ball_mill) (acesso em 4 de abril de 2015).
- [32] Z. P. Li, B. H. Liu, J. K. Zhu, N. Morigasaki, S. Suda,  $\text{NaBH}_4$  formation mechanism by reaction of sodium borate with Mg and  $\text{H}_2$ , *J. Alloys and Compounds* 437 (2007) 311-316.
- [33] Z. P. Li, N. Morigasaki, B. H. Liu, S. Suda, Preparation of sodium borohydride by the reaction of  $\text{MgH}_2$  with dehydrated borax through ball milling at room temperature, *J. Alloys and Compounds* 349 (2003) 232-236.
- [34] L. Kong, X. Cui, H. Jin, J. Wu, H. Du, T. Xiong, Mechanochemical synthesis of sodium borohydride by recycling sodium metaborate, *Energy & Fuels* 23 (2009) 5049-5054.
- [35] M. B. Piskin, Investigation of sodium borohydride production process: “Ulexite mineral as a boron source”, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 4773-4779.
- [36] H. Zhang, S. Zheng, F. Fang, G. Chen, G. Sang, D. Sun, Synthesis of  $\text{NaBH}_4$  based on a solid-state reaction under Ar atmosphere, *J. Alloys and Compounds* 484 (2009) 352-355.
- [37] R. Alibeyli, A. Arslan, E. Özdemir, Single state production and hydrolysis of sodium borohydride, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 11451-11456.
- [38] I. Kayacan, Ö. M. Doğan, B. Z. Uysal, Effect of magnesium on sodium borohydride synthesis from anhydrous borax, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 7410-7415.

- [39] Ç. Çakanyildirim, M. Gürü, The production of  $\text{NaBH}_4$  from its elements by mechano-chemical reaction and usage in hydrogen recycle, *Energy Sources, Part A*, 33 (2011) 1912-1920.
- [40] Ç. Çakanyildirim, M. Gürü, The processing of  $\text{NaBH}_4$  from  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  by mechano-chemical synthesis and its catalytic dehydrogenation, *Energy Sources, Part A*, 34 (2012) 1104-1113.
- [41] A. Kantürk, S. Piskin, Innovation in sodium borohydride production process from borosilicate glass with sodium under hydrogen atmosphere: (high pressure process”, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 3981-3986.
- [42] A. K. Figen, S. Piskin, Mechanism for formation of  $\text{NaBH}_4$  proposed as low-pressure process for storing hydrogen in borosilicate glass-sodium solid system: a hydrogen storage material, *Bull. Mater. Sci.* 35-2 (2012) 203-209.
- [43] S. Amendola, Electroconversion cell, 1998, US Patent 5804329.
- [44] E. H. Park, S. U. Jeong, U. H. Jung, S. H. Kim, J. Lee, S. W. Nam, T. H. Lim, Y. J. Park, Y. H. Yu, Recycling of sodium metaborate to borax, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2982-2987.
- [45] H. B. H. Cooper, Electrolytic process for the production of alkali metal borohydrides, 1973, US Patent 3734842.
- [46] J. McLafferty, S. Colominas, D. D. MacDonald, Attempts to cathodically reduce boron oxides to borohydride in aqueous solution, *Electrochimica Acta* 56 (2010) 108-114.
- [47] A. E. Sanli, I. Kayacan, B. Z. Uysal, M.L. Asku, Recovery of borohydride from metaborate solution using a silver catalyst for application of direct rechargeable borohydride/peroxide fuel cells, *J. Power Sources* 195 (2010) 2604-2607.
- [48] D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, On the electrosynthesis of sodium borohydride, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 9851-9861.
- [49] <http://science.howstuffworks.com/scanning-electron-microscope3.htm> (acesso em 8 de Junho de 2015).
- [50] <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf> (acesso em 8 de Junho de 2015).
- [51] <http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/inside.htm> (acesso em 8 de Junho de 2015).

- [52] [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html) (acesso em 8 de Junho de 2015).
- [53] <http://www.retsch.pt/pt/produtos/trituracao/moinhos-planetarios-e-de-bolas/mixer-mill-mm-200/moinho-vibratorio-mm-200/> (acesso em 1 de Julho de 2015)
- [54] L.Z. Ouyang, H. Zhong, Z.M. Li, Z.J. Cao, H. Wang, J.W. Liu , X.K. Zhu, M. Zhu, Low-cost method for sodium borohydride regeneration and the energy efficiency of its hydrolysis and regeneration process, J. Power Sources 269 (2014) 768-772.
- [55] Perry's Chemical Engineers Handbook, 7<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill.
- [56] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 5<sup>th</sup> Edition.
- [57] Handbook of Inorganic Chemicals, Pradyot Patnaik, McGraw-Hill.



## Apêndice A - Exemplos de cálculo

### A.1 Cálculo do teor de hidrogénio em $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{B}) = 10,81 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{H}) = 1,008 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 23 + 10,81 + 4 \times 1,008 + 4 \times 1,008 + 2 \times 16 = 73,81 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\% \text{H}_2 = \frac{8 \times 1,008}{73,81} \times 100\% = 10,8 \text{ wt. \%}$$

### A.2 Cálculo do teor de hidrogénio em $\text{NaBH}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$$M(\text{NaBH}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 109,906 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\% \text{H}_2 = \frac{8 \times 1,008}{109,906} \times 100\% = 7,3 \text{ wt. \%}$$

### A.3 Cálculo das entalpias e energias livres de formação

Tabela A.1 - Entalpias e energias livres de formação nas condições *standard* [55,56,57].

Composto	$\Delta H_f$ (KJ/mol)	Composto	$\Delta H_f$ (KJ/mol)	Composto	$\Delta G_f$ (KJ/mol)	Composto	$\Delta G_f$ (KJ/mol)
$\text{NaBO}_2$	-1012,50	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	-3295,85	$\text{NaBO}_2$	-940,81	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	-3100,60
$\text{NaBH}_4$	-188,97	$\text{NaOH}$	-427,21	$\text{NaBH}_4$	-124,02	$\text{NaOH}$	-379,61
$\text{MgH}_2$	-75,30	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	-1129,04	$\text{MgH}_2$	-35,90	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	-1045,61
$\text{MgO}$	-602,69	$\text{Na}_2\text{O}_2$	-499,45	$\text{MgO}$	-570,55	$\text{Na}_2\text{O}_2$	-439,95
$\text{Mg, Na}$	0,00	$\text{CO}_2$	-394,08	$\text{Mg, Na}$	0,00	$\text{CO}_2$	-394,95
$\text{H}_2, \text{O}_2$	0,00	$\text{B}_2\text{O}_3$	-1265,38	$\text{H}_2, \text{O}_2$	0,00	$\text{B}_2\text{O}_3$	-1185,35
$\text{NaH}$	-58,66	$\text{CaO}$	-635,62	$\text{NaH}$	-38,97	$\text{CaO}$	-604,62
$\text{SiO}_2$	-848,98	$\text{H}_2\text{O}$	-286,26	$\text{SiO}_2$	-797,78	$\text{H}_2\text{O}$	-228,94
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	-1519,00			$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	-1462,80		

A equação que permite o cálculo da entalpia de reação encontra-se representada em (A.1):

$$\Delta H_{\text{reação}} = n \times \Delta H_f (\text{produtos}) - n \times \Delta H_f (\text{reagentes}) \quad (\text{A.1})$$

Por exemplo, para a reação  $\text{NaBO}_2 + 2\text{MgH}_2 \rightarrow \text{NaBH}_4 + 2\text{MgO}$ , ter-se-á:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{reação}} &= (\Delta H_f (\text{NaBH}_4) + 2 \times \Delta H_f (\text{MgO})) - (\Delta H_f (\text{NaBO}_2) + 2 \times \Delta H_f (\text{MgH}_2)) \\ &= (-188,97 + (2 \times (-602,69))) - (-1012,50 + (2 \times (-75,30))) \\ &= -231,25 \text{ kJ}\end{aligned}$$

A equação que permite o cálculo da energia livre de reação encontra-se representada em (A.2):

$$\Delta G_{\text{reação}} = n \times \Delta G_f (\text{produtos}) - n \times \Delta G_f (\text{reagentes}) \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{reação}} &= (\Delta G_f (\text{NaBH}_4) + 2 \times \Delta G_f (\text{MgO})) - (\Delta G_f (\text{NaBO}_2) + 2 \times \Delta G_f (\text{MgH}_2)) \\ &= (-124,02 + (2 \times (-570,55))) - (-940,81 + (2 \times (-35,90))) \\ &= -252,52 \text{ kJ}\end{aligned}$$

#### **A.4 Cálculo das quantidades estequiométricas de NaBO<sub>2</sub> e MgH<sub>2</sub> a utilizar nos ensaios experimentais**

A reação em estudo:  $\text{NaBO}_2 + 2\text{MgH}_2 \rightarrow \text{NaBH}_4 + 2\text{MgO}$

$$M (\text{NaBO}_2) = 65,8 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M (\text{MgH}_2) = 26,3 \text{ g.mol}^{-1}$$

Proporção estequiométrica = 1 mol NaBO<sub>2</sub> : 2 mol MgH<sub>2</sub>

Em massa, proporção = 65,8 g NaBO<sub>2</sub> : 52,6 g MgH<sub>2</sub>

## Apêndice B - Informação Complementar

### B.1 Metas a atingir na capacidade de armazenamento de hidrogénio por parte do borohidreto de sódio

Para 2015, o DOE estabelece uma capacidade gravimétrica de armazenamento de hidrogénio por parte do borohidreto de sódio de 9 wt.%. Atualmente a capacidade de armazenamento é de 7,3 wt.% para a hidrólise com excesso de água, sem se considerar a hidratação do subproduto obtido. Tendo em conta o metaborato de sódio hidratado, a capacidade de armazenamento diminui para 2,9 wt.%.

Com vista à reciclabilidade do metaborato de sódio, as metas estabelecidas pelo DOE a atingir em 2015 encontram-se representadas na Figura B.1, abaixo.

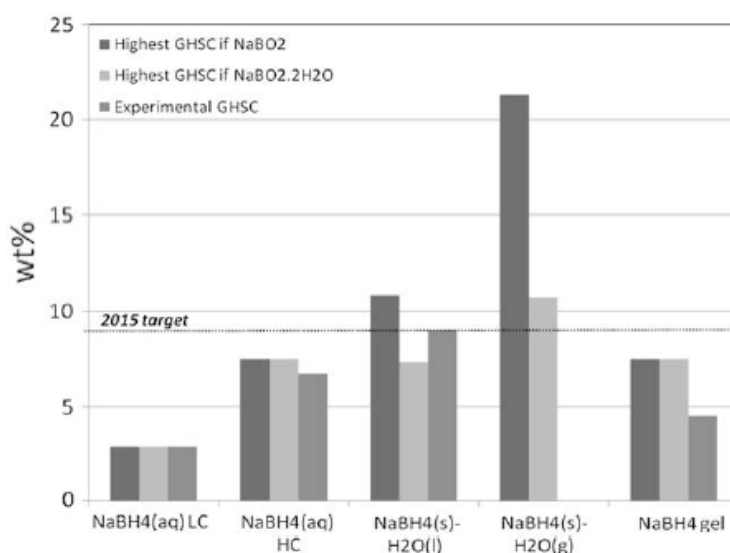


Figura B.1 - Capacidade gravimétrica de armazenamento de hidrogénio (em inglês, *Gravimetric Hydrogen Storage Capacity*, GHSC) teórica e experimental das várias formas de armazenar NaBH<sub>4</sub>, por exemplo, como solução aquosa, sólida ou em gel com NaBO<sub>2</sub> ou NaBO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O como subprodutos; com baixa concentração de NaBH<sub>4</sub> (em inglês, *Low Concentration*, LC) ou elevada concentração (em inglês, *High Concentration*, HC) [15].

## B.2 Orçamento de reagentes, fornecido pela empresa José Manuel Gomes dos Santos (JMGS)



Exmo. (S) Sr. (s)

UNIVERSIDADE DO PORTO - FACULDADE DE ENGENHARIA

RUA DR. ROBERTO FRIAS, EDF. E  
PORTO  
4200-465 PORTO  
PORTUGAL

Original

Cotação Venda 2015101696

Cliente	NIF	Requisição	Vendedor	Data	Vencimento
C005338.5	PT501413197		Gustavo Pereira	13/03/2015	18/05/2015

Artigo	Descrição	Qtd	Un.	Preço Unit.	% Desc.	% Iva	Total
	Sodium borohydride MOLEKULA MK19526770 100GR	1		62.700	EUR	23	62.70 EUR
047021163500011	SODIO METABORATO (4H2O) PA ACROS 500 GR	1	UN	39.200	EUR	23	39.20 EUR
	Magnesium hydride SIGMA 683043 10gr	1		61.900	EUR	23	61.90 EUR

OS PRAZOS DE ENTREGA SÃO INDICATIVOS ESTANDO SUJEITOS À SUA CONFIRMAÇÃO NO ACTO DE ENCOMENDA.

### Resumo Iva

Taxa	Incidência	Total Iva	Total
23.00	163.80€	37.67€	201.47€

Total antes desconto	163.80
Desconto / Linha	0.00
Desconto / Cliente	0.00
Total Líquido	163.80
Total de IVA	37.67

Nota : Valor dos Artigos Alternativos não estão incluídos no Total do Documento

**Total** EUR **201.47**

### Condições Gerais de Fornecimento:

Validade da Proposta: 66 dias  
Condições de Pagamento: 45 Dias  
Condições de Portes: Encomendas inf. a 75€, Portes no valor mín. 10€

### Outras Condições Específicas de Fornecimento:

Todas as marcas estão de acordo com a norma ISO9001. O Mat. Volumétrico obedece às normas europeias DIN Classe A com certificado de conformidade. Em caso de aumento excepcional de preço na origem, durante o período de validade da proposta, a JMGS reserva-se ao direito de poder alterar os preços apresentados, através de comunicação escrita e após acordo de ambas as partes.  
Aos Preços apresentados acresce Iva à taxa legal em vigor.

### Pagamento / Payment

Banco/Bank	Caixa Geral de Depósitos
Balcão/Branch	
SWIFT	CGDIP TPL
IBAN	PT50003506590000787423049
Processado por Computador	Página 2/2

Observações: Preparado por : Dep Técnico

A/C ANA PEREIRA

JOSÉ MANUEL GOMES DOS SANTOS, LDA  
reagentes para análise e uso científico | mat. laboratório

Rua Heróis de Chaimite, Lote C,  
Letra B Apartado 1023  
2676-80E ODIVELAS

TEL. +351 219 382 440  
FAX. +351 219 377 425  
MAIL. geral@jmgs.pt  
WEB. www.jmgs.pt

NIF. 501 399 224  
Capital Social EUR 60.000.00  
Registo Comercial Odivelas 4665

30 anos





## Apêndice C - Procedimentos e equipamentos de regeneração de $\text{NaBH}_4$ via “*ball milling*” presentes na literatura

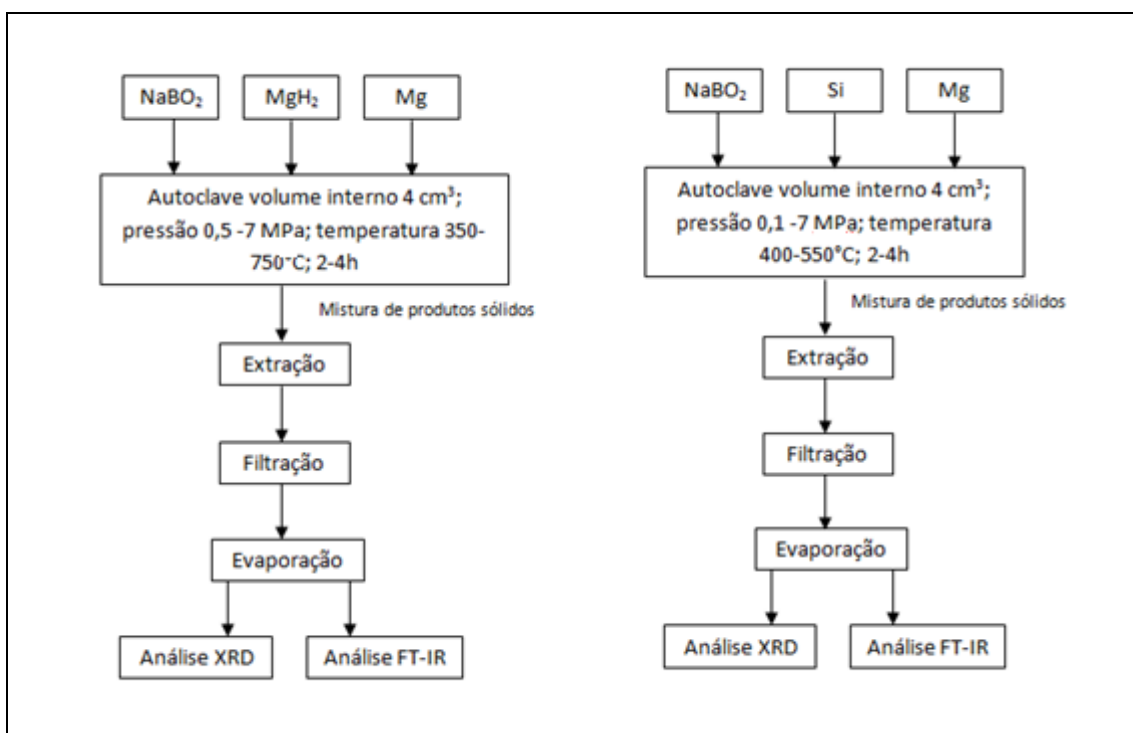
Kojima <i>et al.</i> , 2003 [23]	<i>Recycling process of sodium metaborate to sodium borohydride</i>
----------------------------------	---

<u>Equipamento:</u>	Autoclave de aço inoxidável; 4 cm <sup>3</sup> de volume interno; gama de temperaturas de 400°C a 500°C
<u>Reagentes:</u>	NaBO <sub>2</sub> (Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd. Japan); 66 mg MgH <sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, 90% pureza); 59 mg Mg (tamanho médio de partículas <180 µm; Kojundo Chemical Laboratory); 49 mg Si (tamanho médio de partículas <5 µm; Kojundo Chemical Laboratory); 28 mg
<u>Gases:</u>	H <sub>2</sub> gasoso nas gamas de 0,5 - 7 MPa e de 0,1 - 7 MPa; Vapor de Árgon
<u>Procedimento experimental:</u>	Após o fecho da autoclave, a mistura foi comprimida a pressões de hidrogénio na gama de 0,5-7 MPa e recozida entre 350-750°C durante 2-4h. Terminada a reação a pressão elevada, o produto foi arrefecido à temperatura ambiente, descomprimido e removido da célula. O produto foi estabilizado em ar seco;  Noutro ensaio, 66mg de NaBO <sub>2</sub> foram misturadas com 49 mg de Mg e 28 mg de Si, usando argamassa. A mistura foi comprimida a pressões de hidrogénio de 0,1-7 MPa e recozida a 400-550°C, usando a autoclave.

<u>Técnicas/equipamento de caraterização do produto:</u>	(1)Difração de raios-X (Rigaku Denki Rad-B)  (2)Espectrofotómetro de IV (Japan spectroscopic Co., Ltd. FT/IR-5M)
<u>Descrição:</u>	(1) Os padrões de difração foram gravados à temperatura

	<p>ambiente com um ângulo de difração de 10° a 45° e radiação CuK<math>\alpha</math>, filtrada por um monocromador.</p> <p>(2) Comprimento de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>; as espécies em forma de pó foram misturadas com KBr e com a aplicação de pressão foram formadas tabletes.</p>
--	---

#### Diagramas processuais



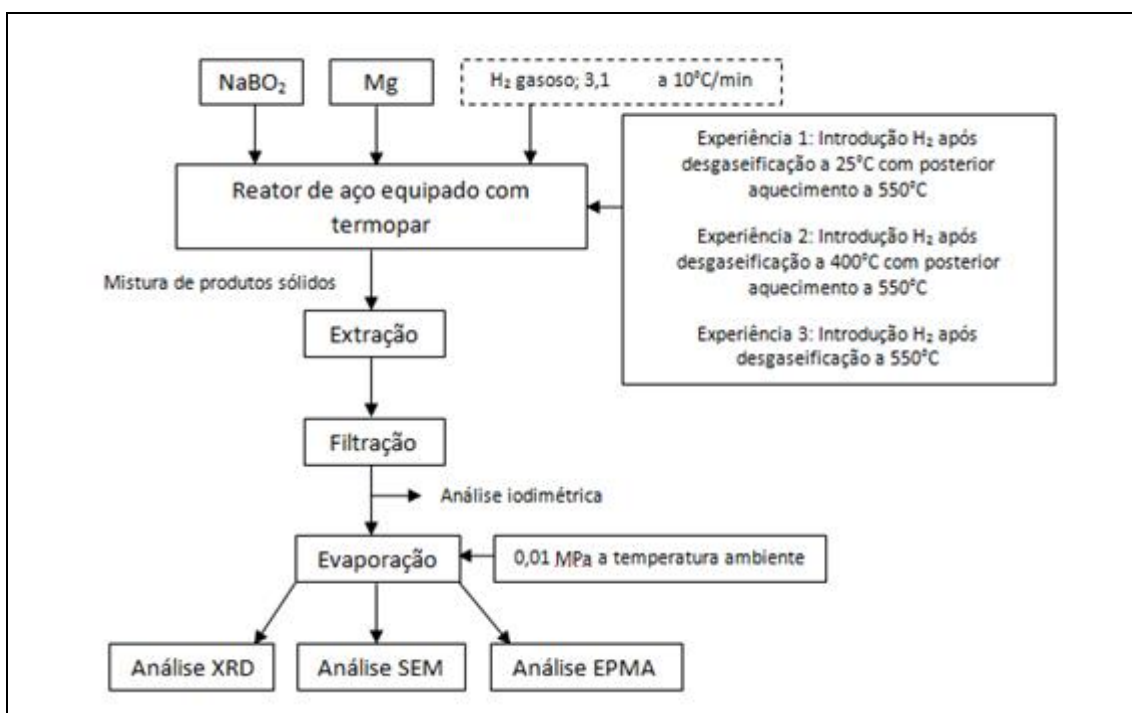
Li Z P et al., 2007 [32]	<i>NaBH<sub>4</sub> formation mechanism by reaction of sodium borate with Mg and H<sub>2</sub></i>
--------------------------	--

<u>Equipamento:</u>	Reator de aço
<u>Reagentes:</u>	Mg em pó (99,9% pureza); NaBO <sub>2</sub> em pó (98% pureza); Hidrogénio gasoso (99,99% pureza) Etilenodiamina anidra (99% pureza)
<u>Gases:</u>	H <sub>2</sub> gasoso (3,1 MPa)
<u>Procedimento experimental:</u>	Quantidades estequiométricas de Mg e NaBO <sub>2</sub> em pó foram misturas e colocadas no reator (previamente desgaseificado) equipado com termopar no leito reacional. Pressão de hidrogénio de 3,1 MPa e taxa de aquecimento de 10 °C/min.  Para investigar o efeito da hidrogenação de Mg na formação de NaBH <sub>4</sub> , foram feitas três experiências: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Experiência 1: introdução de hidrogénio no reator após desgaseificação deste a 25°C, com posterior aquecimento a 550°C;</li> <li>• Experiência 2: introdução de hidrogénio no reator após desgaseificação deste a 400°C, com posterior aquecimento a 550°C;</li> <li>• Experiência 3: introdução de hidrogénio no reator após desgaseificação a 550°C.</li> </ul>

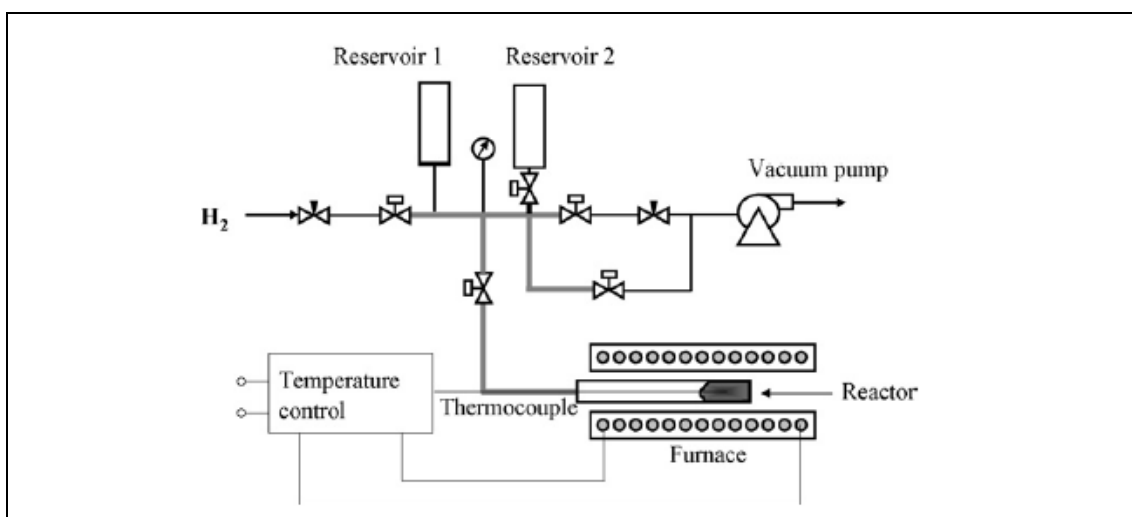
<u>Técnicas/equipamento de caraterização do produto:</u>	(1) SEM (2) EPMA (3) XRD
<u>Descrição:</u>	As amostras analisadas por SEM, EPMA e XRD a diferentes etapas de formação de NaBH <sub>4</sub> . O produto (NaBH <sub>4</sub> ) foi extraído com etilenodiamina anidra, utilizando um filtro de papel endurecido para separar a solução de extração dos óxidos utilizados e dos restantes reagentes.

	<p>O produto sólido (pó branco) foi obtido por evaporação da solução de extração a 0,01 MPa à temperatura ambiente. Uma “armadilha fria” foi utilizada para capturar o solvente em vapor (etilenodiamina) a -10°C. Os pós obtidos foram sujeitos a análise XRD para identificação qualitativa da formação de borohidreto. A quantidade <math>\text{NaBH}_4</math> formada foi quantificada com análise iodimétrica.</p>
--	---

Diagrama processual



Representação esquemática da instalação experimental (Fig. C.1, [32])

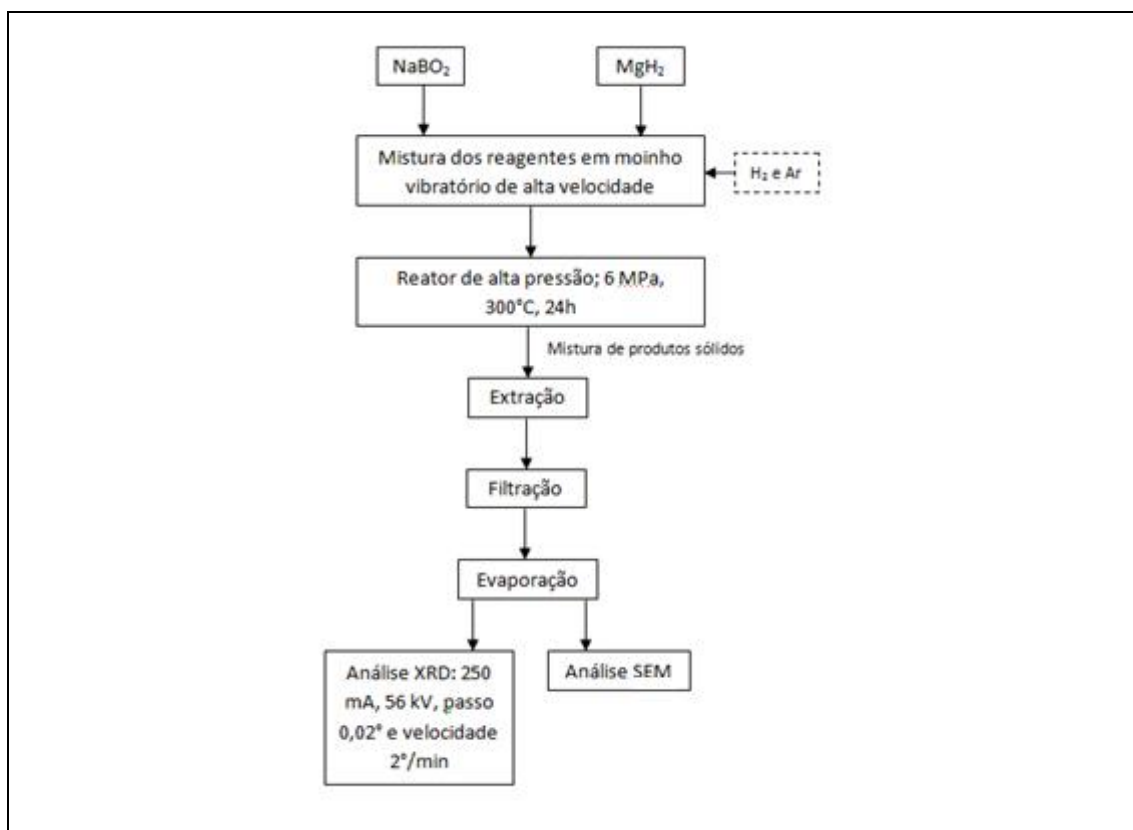


Kong <i>et al.</i> , 2009 [34]	<i>Mechanochemical synthesis of sodium borohydride by recycling sodium metaborate</i>
--------------------------------	---

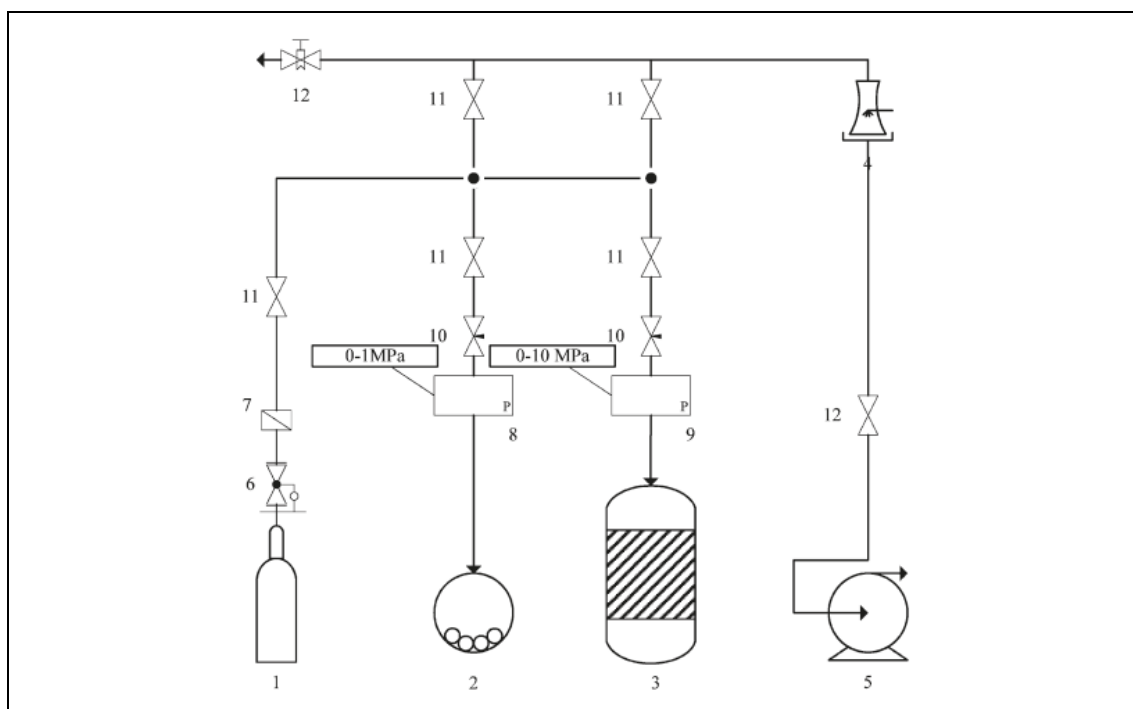
<u>Equipamento:</u>	Reator de alta pressão (GCF-1, Weihai Jinghong Chemical Machinery Co., Ltd., China);  Moinho vibratório de alta velocidade (QM-3A, Nanjing University Instrument Plant, China)
<u>Reagentes:</u>	Mg em pó (tamanho médio de partículas <7,4 µm; 99,5 % pureza);  NaBO <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (99,0% pureza)  Isopropilamina
<u>Gases:</u>	H <sub>2</sub> (99,999%);  Ar (99,999%)
<u>Procedimento experimental:</u>	NaBO <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O foi aquecido em vácuo a 120°C e mantido a esta temperatura durante 2h. Depois, os pós obtidos foram aquecidos a 270°C e mantidos a esta temperatura durante mais 4h, sob vácuo. O NaBO <sub>2</sub> desidratado foi arrefecido à temperatura ambiente em exsicadores.  A síntese de NaBH <sub>4</sub> foi feita a partir da mistura e “ball milling” de NaBO <sub>2</sub> e MgH <sub>2</sub> em moinho vibratório de alta velocidade. H <sub>2</sub> e Ar foram testados como gases protetores durante o método de “ball milling”.

<u>Técnicas/equipamento de caraterização do produto:</u>	(1) XRD (D/Max-2500PC; Rigaku)  (2) SEM (JSM6301F (JEOL))
<u>Descrição:</u>	(1) Foi feita uma análise por difração de raios-X ao produto obtido, recorrendo a D/Max-2500PC (Rigaku), com radiação CuKα (λ=0,15418 nm) e parâmetros de operação: 250 mA, 56 kV, passo de 0,02° e velocidade de 2°/min.  (2) Permitiu a análise da morfologia dos pós obtidos.

Diagrama processual



Representação esquemática da instalação experimental (Fig. C.2, [34])

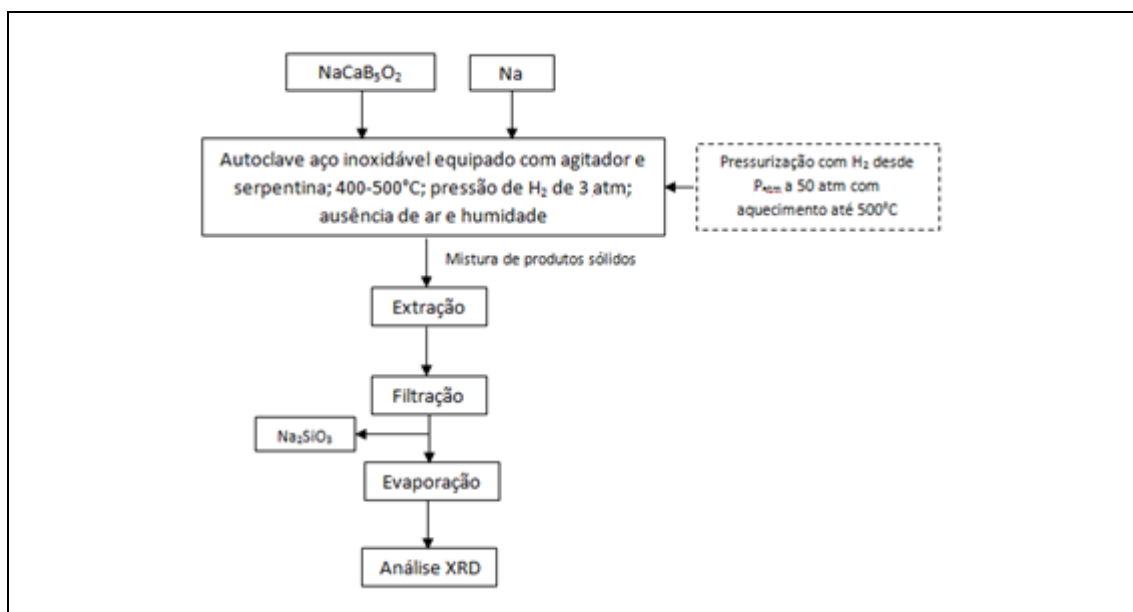


Piskin <i>et al.</i> , 2009 [35]	<i>Investigation of sodium borohydride production process: “Ulexite mineral as a boron source”</i>
----------------------------------	--

<u>Equipamento:</u>	Autoclave de aço inoxidável equipada com agitador mecânico e serpentina que permite a passagem da água de arrefecimento.
<u>Reagentes:</u>	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .8H <sub>2</sub> O (Ulexite) Na (99% pureza)
<u>Gases:</u>	H <sub>2</sub> gasoso numa gama desde a pressão atmosférica até 50 atm, com aquecimento até 500°C
<u>Procedimento experimental:</u>	<p>NaCaB<sub>5</sub>O<sub>9</sub>.SiO<sub>2</sub> e Na foram introduzidos na autoclave em proporção estequiométrica e aquecidos a 400-500°C à pressão de hidrogénio de 3 atm, na ausência de ar e humidade. O hidrogénio puro gasoso foi alimentado continuamente a partir de um gerador de hidrogénio, no qual este é produzido por eletrólise da água. A mistura reacional arrefeceu até à temperatura ambiente sob atmosfera de hidrogénio.</p> <p>Esta mistura, que contém NaBH<sub>4</sub> e o subproduto Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, foi extraída com o solvente adequado para separar o NaBH<sub>4</sub>, sendo este obtido sob a forma de um pó branco sólido após evaporação do solvente de extração num secador rotativo sob vácuo.</p>

<u>Técnicas/equipamento de caraterização do produto:</u>	XRD (Philips Panalytical X’Pert-Pro)
<u>Descrição:</u>	Análise feita à temperatura ambiente numa gama de ângulos de difração de 0° a 50° (45 kV e 40 mA). Os dados foram recolhidos no difratómetro, com radiação CuKα (λ=1,54178 Å).

Diagrama processual



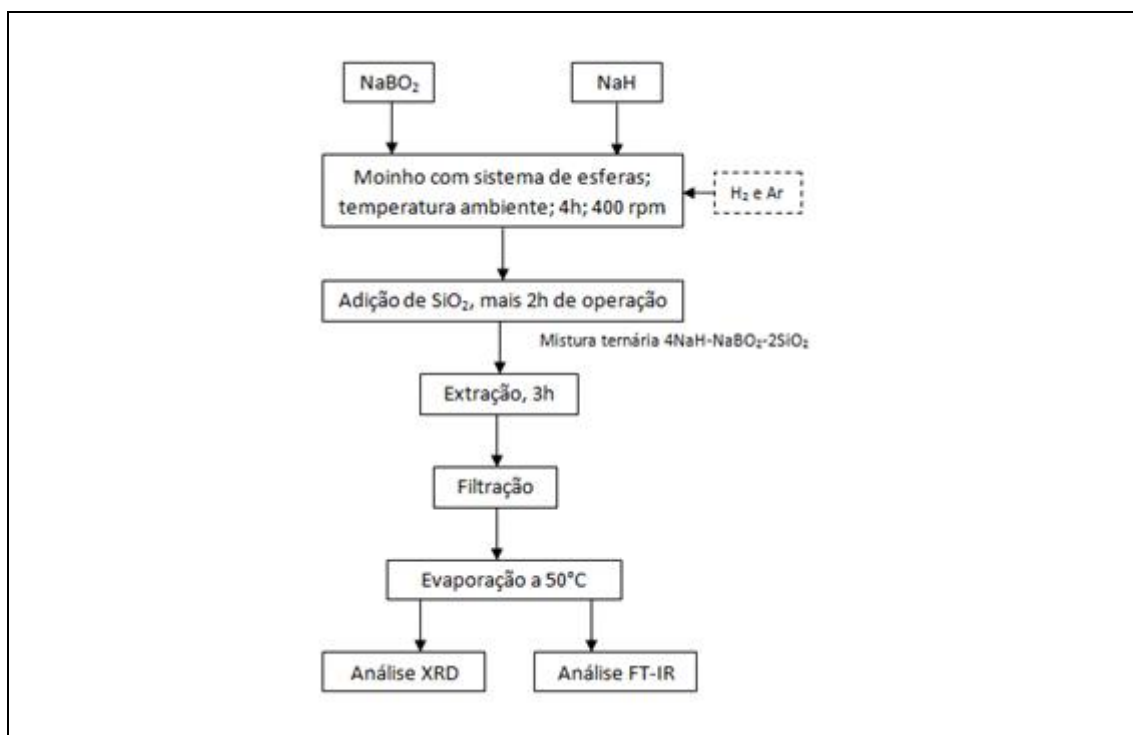


Zhang <i>et al.</i> , 2009 [36]	<i>Synthesis of NaBH<sub>4</sub> on a solid-state reaction under Ar atmosphere</i>
---------------------------------	--

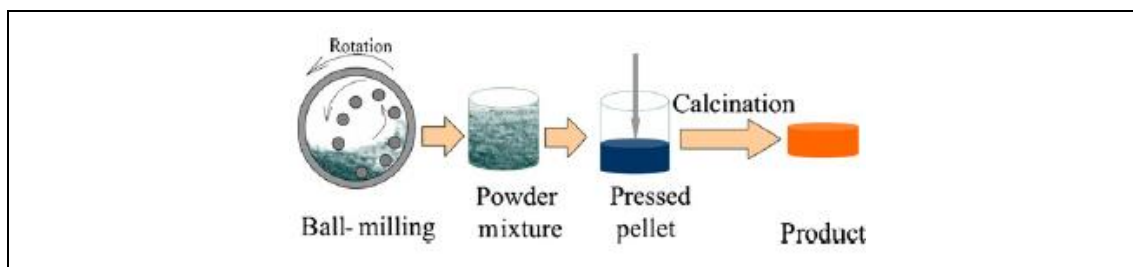
<u>Equipamento:</u>	Reator moinho com sistema de esferas
<u>Reagentes:</u>	NaH em pó; 0,4 mol NaBO <sub>2</sub> em pó; 0,1 mol SiO <sub>2</sub> ; 0,2 mol
<u>Gases:</u>	Ar gasoso
<u>Procedimento experimental:</u>	<p>Mistura de NaH e NaBO<sub>2</sub> foi introduzida no reator. A reação decorreu durante 4h à temperatura ambiente, com 400 rpm. SiO<sub>2</sub> foi posteriormente adicionado à mistura e o método de “<i>ball milling</i>” continuou por mais 2h para formar a mistura ternária 4NaH-NaBO<sub>2</sub>-2SiO<sub>2</sub>. A mistura obtida foi prensada em <i>pellets</i>, em condições estáticas de pressão a 10, 20 e 30 MPa, seguida de calcinação a 480°C durante 5h a 0,1 MPa em atmosfera de Ar.</p> <p>O produto foi extraído com isopropilamina durante 3h num equipamento <i>Soxhlet</i> modificado. Foi utilizado um filtro de papel endurecido para separar a solução dos reagentes. NaBH<sub>4</sub> foi obtido por evaporação da solução de extração a 50°C.</p>

<u>Técnicas/equipamento de caraterização do produto:</u>	(1) XRD (Rigaku D/Max 2400, Japão) (2) FT-IR (Bruker Vector-22)
<u>Descrição:</u>	(1) Análise com radiação CuK $\alpha$ numa gama de 10 a 90° (2) Comprimento de onda de 4000-400 cm <sup>-1</sup> com amostras prensadas em <i>pellets</i> de KBr

Diagrama processual



Representação esquemática das etapas do procedimento experimental (Fig. C.3, [36])

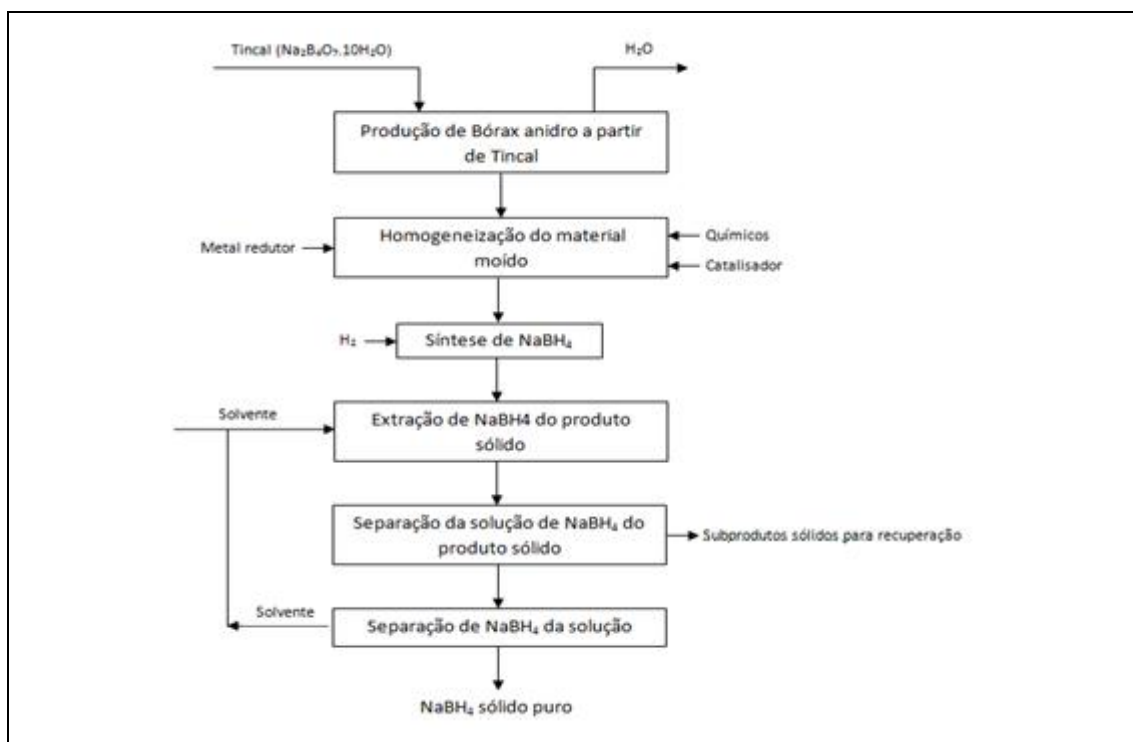


Alibeyli et al., 2011 [37]	Single stage production and hydrolysis of sodium borohydride
----------------------------	--

<u>Equipamento:</u>	Autoclave tubular de aço inoxidável com leito fixo (1000 cm <sup>3</sup> de volume interno e 100 mm de diâmetro interno)
<u>Reagentes:</u>	Tincal (Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O) NaOH
<u>Gases:</u>	H <sub>2</sub> gasoso (99,9 % pureza)
<u>Procedimento experimental:</u>	<p>Tincal foi desidratado para se obter bórax anidro.</p> <p>Foi alimentada ao reator uma corrente de hidrogénio gasoso puro. O reator foi colocado numa fornalha elétrica com controlador PID para regular a temperatura reacional. Os catalisadores utilizados foram secos a 150°C e calcinados a 550°C em meio de ar.</p> <p>O borohidreto produzido foi extraído dos produtos de reação sólidos com recurso a isopropilamina ou álcool etílico. A remoção do solvente foi feita sob vácuo a temperaturas de 40-60°C, obtendo-se o NaBH<sub>4</sub> sólido.</p>

<u>Técnicas/equipamento de caraterização do produto:</u>	XRD (Rigaku D/Max-2200/PC)
<u>Descrição:</u>	A análise do XDR foi feita à temperatura ambiente com radiação CuK $\alpha$ , numa gama de 10-90° com passo de 0,02° e à velocidade de 3°/min.

Diagrama processual

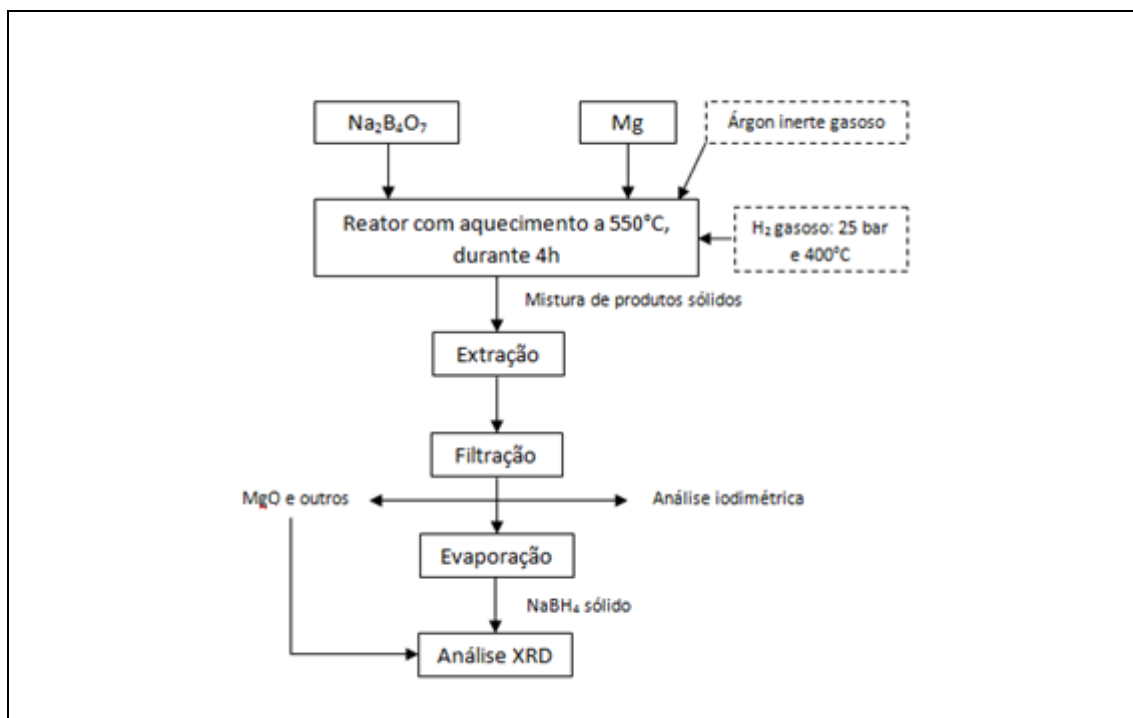


Kayacan <i>et al.</i> , 2011 [38]	<i>Single stage production and hydrolysis of sodium borohydride</i>
-----------------------------------	---

<u>Equipamento:</u>	Reator “batch” de aço inoxidável (27 mm de diâmetro e 700 mm de comprimento); Centrifugadora Nuve NF 400R Model
<u>Reagentes:</u>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> anidro (bórax, 99 % pureza); 6,709 g Mg em pó (99 % pureza); 3,242-12,968 g
<u>Gases:</u>	H <sub>2</sub> gasoso (99 % pureza) Ar gasoso
<u>Procedimento experimental:</u>	<p>Bórax anidro e magnésio foram bem misturados e introduzidos no reator (desgaseificado durante vários minutos antes de ser aquecido com Ar gasoso). O H<sub>2</sub> foi alimentado ao reator na pressão desejada. A taxa de aquecimento da fornalha foi de 15°C/min. O reator foi aquecido a 400°C e depois foi introduzido o hidrogénio para ter uma pressão inicial de 25 bar, com posterior aquecimento a 550°C, mantendo esta temperatura durante 4h.</p> <p>O NaBH<sub>4</sub> obtido foi extraído com 40 ml de solução de amónia (25 wt.%) à temperatura e pressão ambientais, com agitação durante 15 min. O frasco com a mistura foi colocado na centrifugadora a 1000 rpm durante 10 min. O MgO foi separado por filtração e a determinação quantitativa de NaBH<sub>4</sub> foi feita por análise iodimétrica.</p>

<u>Técnicas/equipamento de caraterização do produto:</u>	XRD (Rigaku D/Max-2200)
<u>Descrição:</u>	A análise do XDR foi feita à temperatura ambiente com radiação CuK $\alpha$ (40 kV e 20 mA), numa gama de 2-60° com passo de 0,05° e à velocidade de 0,5°/s.

Diagrama processual

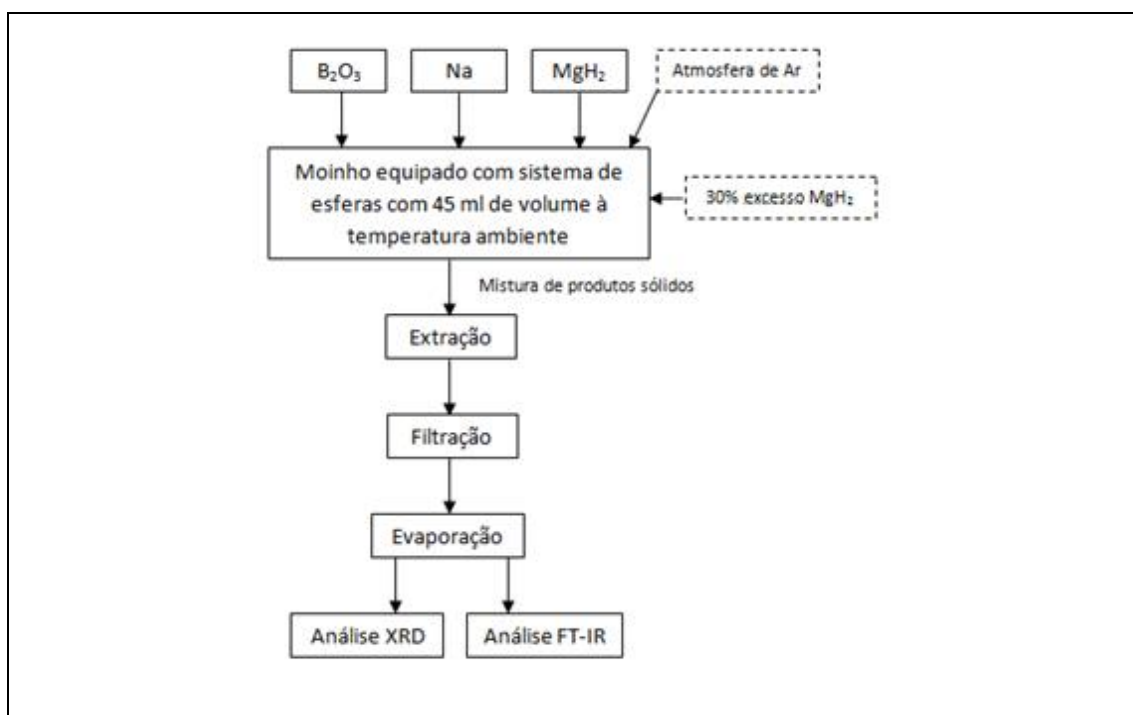


<b>Çakanyildirim et al., 2011 [39]</b>	<i>The production of NaBH<sub>4</sub> from its elements by mechano-chemical reaction and usage in hydrogen recycle</i>
--	--

<u>Equipamento:</u>	Moinho com sistema de esferas (45 ml de volume; SPEX CertiPrep 8000M)
<u>Reagentes:</u>	MgH <sub>2</sub> em pó (99% pureza)  Na em pó (99% pureza)  B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em pó (99% pureza)
<u>Gases:</u>	Ar gasoso
<u>Procedimento experimental:</u>	Os reagentes foram introduzidos no moinho à temperatura ambiente sob atmosfera de Ar antes de ser efetuada qualquer experiência. No decurso das experiências, cargas de argamassa foram limitadas a 1,6g de reagente. Em cada uma destas experiências, 30% do MgH <sub>2</sub> foi adicionado em excesso ao reator. O reator mecano-químico foi operado em intervalos de 300 a 1100 minutos. A estequiometria da reação foi variando pelo arranjo da razão B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na na gama de 0,6-1,4.

<u>Técnicas/equipamento de caraterização do produto:</u>	(1) XRD (2) FT-IR
<u>Descrição:</u>	A análise do XDR foi feita à temperatura ambiente com radiação CuK $\alpha$ (40 kV e 20 mA), numa gama de 2-60° com passo de 0,05° e à velocidade de 0,5°/s.

Diagrama processual



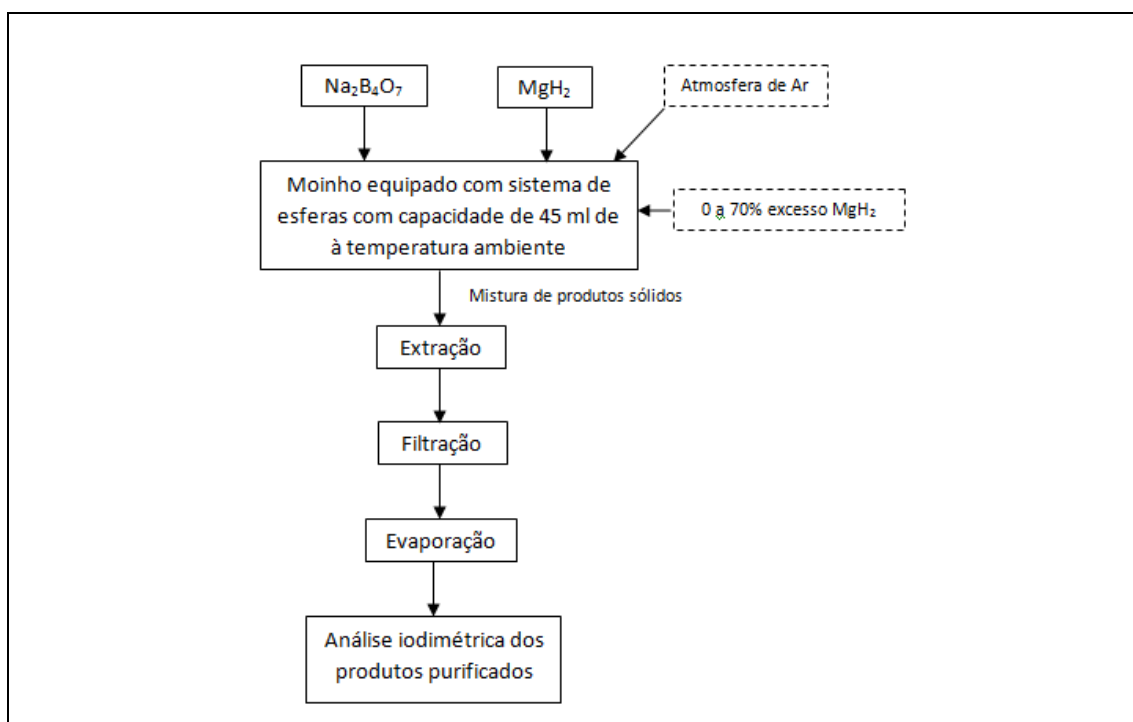


Çakanyildirim <i>et al.</i> , 2012 [40]	<i>The processing of NaBH<sub>4</sub> from Na<sub>2</sub>B<sub>3</sub>O<sub>7</sub> by mechano-chemical synthesis and its catalytic dehydrogenation</i>
--	---

<u>Equipamento:</u>	Reator de moinho com sistema de esferas (45 ml de volume; SPEX CertiPrep 8000M; opera com 5 esferas de tamanho variável)
<u>Reagentes:</u>	MgH <sub>2</sub> (99,9% pureza) Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (99,9 % pureza) Os reagentes foram misturados num total de 1,5 g
<u>Gases:</u>	Ar gasoso
<u>Procedimento experimental:</u>	Os reagentes foram introduzidos no moinho à temperatura ambiente sob atmosfera de Ar antes de ser efetuada qualquer experiência. No decorrer das experiências a estequiometria dos reagentes foi ajustada de maneira a fornecer 0-70% em excesso de MgH <sub>2</sub> . O tempo de operação variou de 200 a 600 min.  Para extração do produto foi utilizada diamina de etileno como solvente. O processo de cristalização foi mantido à temperatura ambiente, 0,4 bar e atmosfera de Ar. De maneira a reduzir o tempo de dissolução do NaBH <sub>4</sub> , agitou-se a mistura durante 10 min a 100 rpm. O solvente foi separado a 70°C e arrefecido até à temperatura ambiente. Os cristais finais foram obtidos por filtração e a diamina de etileno foi recolhida com recurso a uma “armadilha fria”. A análise aos produtos purificados foi feita com método iodimétrico.

<u>Técnicas/equipamento de caraterização do produto:</u>	FT-IR (Jasco 480 Plus)
<u>Descrição:</u>	A análise do XDR foi feita à temperatura ambiente com radiação CuK $\alpha$ (40 kV e 20 mA), numa gama de 2-60° com passo de 0,05° e à velocidade de 0,5°/s.

Diagrama processual

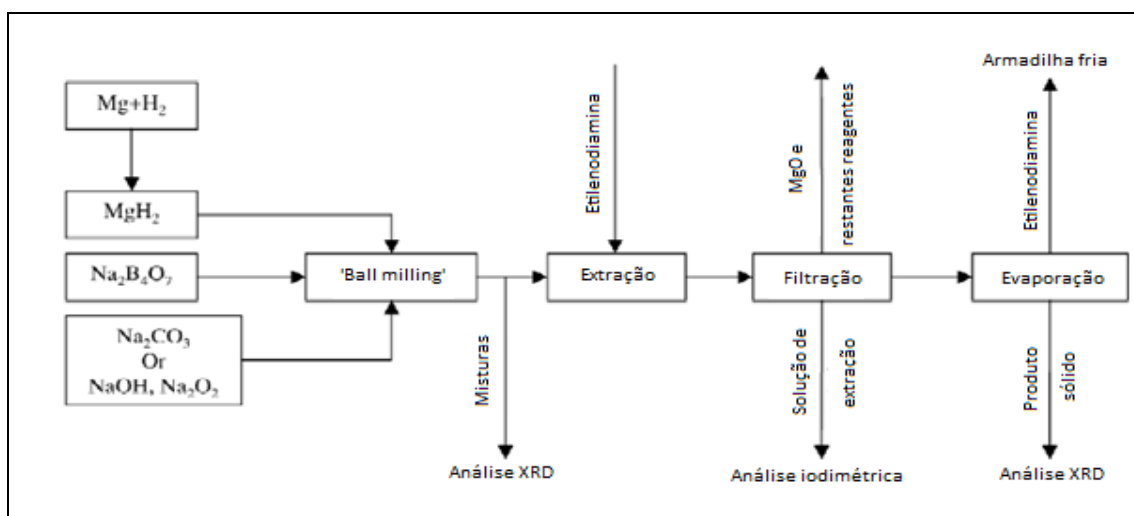


Li et al., 2003 [33]	<i>Preparation of sodium borohydride by the reaction of <math>MgH_2</math> with dehydrated borax through ball milling at room temperature</i>
----------------------	---

<u>Equipamento:</u>	Reator moinho planetário com sistema de esferas (45 ml de volume; com 7 esferas de aço inoxidável com 13 mm de diâmetro)
<u>Reagentes:</u>	Mg em pó (99,95 % pureza) $Na_2B_4O_7$ anidro (99 % pureza); 2,661 g $MgH_2$ ; 0,835 - 4,821 g $Na_2CO_3$ (99 % pureza); 1,098 g NaOH (98 % pureza); 1,058 g $Na_2O_2$ (98 % pureza); 1,032 g
<u>Gases:</u>	Ar gasoso
<u>Procedimento experimental:</u>	A mistura reacional foi introduzida no reator à temperatura ambiente. O método de “ball milling” foi conduzido à temperatura ambiente com 2750 rpm durante 60 min.  O produto final ( $NaBH_4$ ) foi extraído com etilenodiamina anidro (99 % pureza) sob atmosfera de Ar. Foi utilizado um filtro de papel endurecido para separar a solução de extração do MgO e restantes reagentes. O produto final sólido foi obtido por evaporação do solvente a 0,55 MPa, à temperatura ambiente. Uma “armadilha fria” foi aplicada para recolher o vapor do solvente a $-10^\circ C$ .

<u>Técnicas/equipamento de caraterização do produto:</u>	XRD
<u>Descrição:</u>	Informação em falta

Diagrama processual

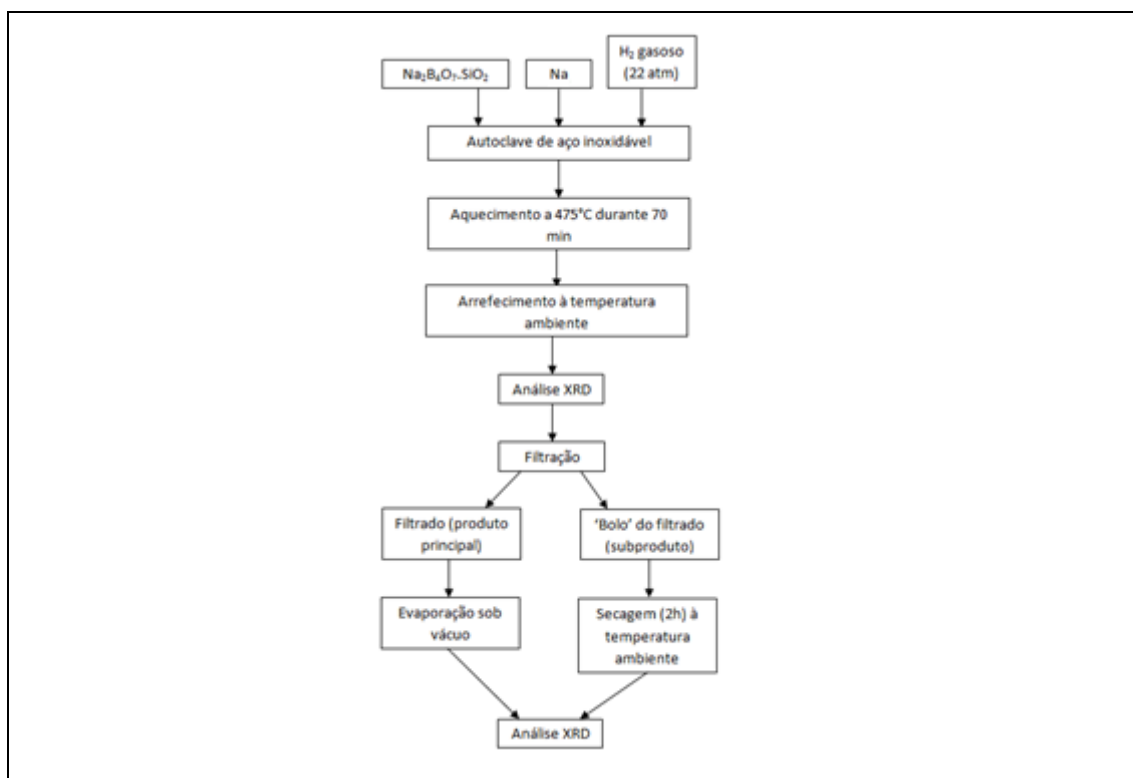


Kanturk <i>et al.</i> , 2007 [41]	<i>Innovation in sodium borohydride production process from borosilicate glass with sodium under hydrogen atmosphere: “high pressure process”</i>
-----------------------------------	---

<u>Equipamento:</u>	Autoclave de aço inoxidável, equipada com agitador e serpentina
<u>Reagentes:</u>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> -SiO <sub>2</sub> (Bandirma Eti Mine Works); 68 g Na; 40,25 g
<u>Gases:</u>	H <sub>2</sub> gasoso a elevada pressão
<u>Procedimento experimental:</u>	NaBH <sub>4</sub> foi obtido a partir da reação entre Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> -SiO <sub>2</sub> e Na, sob elevada pressão. Os reagentes foram introduzidos no reator e aquecidos sob pressão de hidrogénio de 22 atm até 450-550°C na ausência de ar e humidade. O produto reacional arrefeceu até à temperatura ambiente. O produto final foi extraído com álcool isopropilo.

<u>Técnicas/equipamento de caraterização do produto:</u>	XRD (Philips Panalytical X’Pert-Pro)
<u>Descrição:</u>	Análise feita com radiação CuK $\alpha$ (45 kV e 40 mA), passo de 0,02° e velocidade 1°/min.

### Diagrama processual



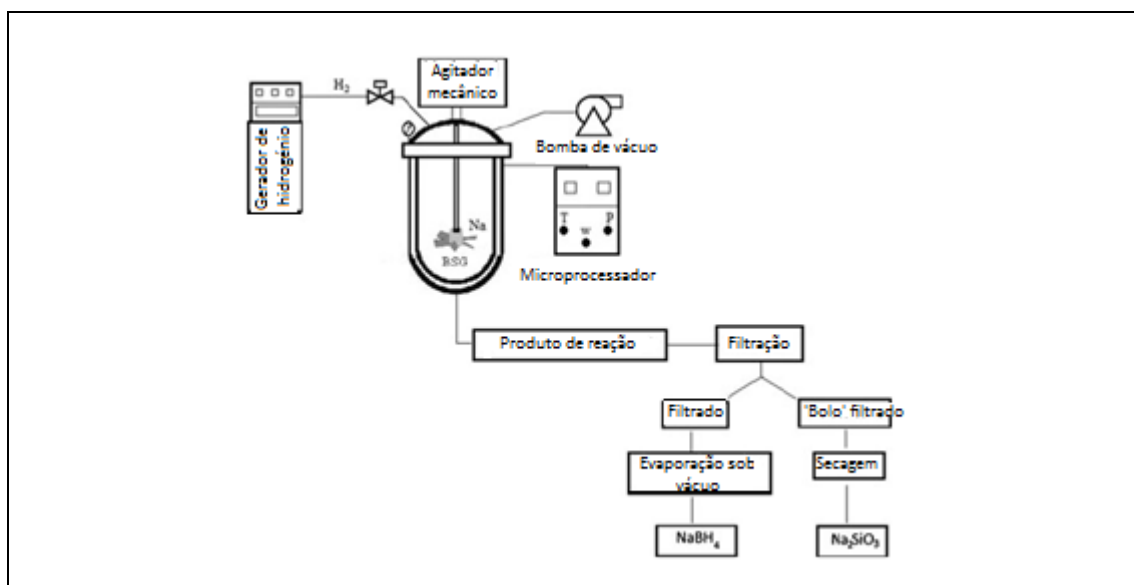
<b>Figen et al., 2012 [42]</b>	<i>Mechanism for formation of NaBH<sub>4</sub> proposed as low-pressure process for storing hydrogen in borosilicate glass-sodium solid system: a hydrogen storage material</i>
--------------------------------	---

<u>Equipamento:</u>	Autoclave de aço inoxidável, equipada com agitador e serpentina
<u>Reagentes:</u>	BSG (borosilicate glass, em inglês) preparado a partir de bórax (Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , Bandırma Eti Mine Works - Turquia)  SiO <sub>2</sub> (99 % pureza, Fluka)  Na
<u>Gases:</u>	H <sub>2</sub> gasoso (99,99 % pureza; 600 ml/min)
<u>Procedimento experimental:</u>	BSG-Na (razão molar 1:16) foram introduzidos na autoclave, evacuada por uma bomba de vácuo durante 30 min para remover ar e humidade antes do carregamento do hidrogénio gasoso para dentro da câmara. A autoclave foi aquecida continuamente e hidrogénio gasoso puro foi alimentado de forma contínua e mantido a uma pressão constante de 4 atm durante a reação. O aquecimento da autoclave foi desligado quando a captação de hidrogénio cessou de ocorrer. Deixou-se arrefecer o produto final até à temperatura ambiente, sob a atmosfera de hidrogénio. Foi feita uma extração sólido-líquido para obter NaBH <sub>4</sub> a partir do produto resultante da reação. Foi utilizado papel de filtro para separar a solução de extração do subproduto e dos reagentes restantes. A solução líquida foi evaporada num evaporador rotativo e o material sólido obtido (pó branco) foi analisado por XRD. O “bolo” da filtração foi seco a 105°C durante 2 h num forno de vácuo antes da sua análise por XRD.

<u>Técnicas/equipamento de caraterização do produto:</u>	(1) XRD (Philips Panalytical X’Pert-Pro) (2) DTA-IG (Perkin Elmer Diamond TG/DTA) (3) FT-IR (Perkin Elmer Spectrum One)
<u>Descrição:</u>	(1) Análise ocorreu à temperatura ambiente com radiação

	<p>CuK<math>\alpha</math> (<math>\lambda=0,15418</math> nm) e parâmetros de operação: 40 mA, 45 kV, passo de <math>0,02^\circ</math> e velocidade <math>1^\circ/\text{min}</math>.</p> <p>(2) As amostras foram moídas em argamassa de ágata e armazenadas em atmosfera inerte antes de serem analisadas. As análises foram feitas com aquecimento constante de <math>5^\circ\text{C}/\text{min}</math> em atmosfera de <math>\text{N}_2</math> com fluxo constante de <math>100 \text{ ml}/\text{min}</math>. As amostras foram estabilizadas em cadinhos de alumínio e aquecidas a <math>500^\circ\text{C}</math>.</p> <p>(3) Gama de <math>4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}</math> à temperatura ambiente com uma resolução de <math>8 \text{ cm}^{-1}</math>.</p>
--	--

### Diagrama processual





## Apêndice D - Informação técnica do moinho vibratório MM200 (da Retsch)

Aplicação	Fragmentação, mistura, homogeneização, fracionamento celular
Exemplos de aplicação	Lodo de esgoto, solos, palha, tabaco, têxteis, tecidos, madeira, alimentos, ...
Campo de aplicação	Agricultura, alimentos, ambiente / reciclagem, Biologia, Cerâmica / Vidro, Geologia / Metalurgia, Materiais de construção, Mecânica / Eletrotécnica, Medicina / Farmácia, Química / Plásticos
Material a processar	Duro, semiduro, mole, frágil, elástico, fibroso
Princípio de fragmentação	Impacto, fricção
Granulometria inicial*	≤ 6 mm
Finura final*	~ 10 µm
Tamanho do lote / quantidade a processar*	Max. 2 x 10ml
Número de postos de moagem	2
Ajuste da frequência de vibração	Digital, 3 - 25 Hz (180 - 1500 rpm)
Duração típica da moagem	30 s - 2 min
Trituração a seco	Sim
Trituração a húmido	-
Trituração criogénica	-
Fracionamento de células com frascos de reação	Sim, até 10 x 2.0 ml
Dispositivo de fixação autocentrante	-
Tipo de vaso de moagem	Com tampa de encaixe
Material das esferas de moagem	Aço temperado, aço inoxidável, carbeto de tungstênio, ágata, óxido de zircônio, PTFE
Volumes de vasos de moagem	1.5 ml / 5 ml / 10 ml / 25 ml
Programação do tempo de moagem	Digital, 10 s - 99 min
POPs armazenáveis	9
Dados de conexão elétrica	100-240 V, 50/60 Hz
Conexão elétrica	1-phase
Código de proteção	IP 30
Consumo de energia	100 W
L x A x P fechado	371 x 266 x 461 mm
Peso líquido	~ 25 kg
Documentação	Vídeo Operação e Aplicação
Normas e padrões	CE

\*dependendo do material a processar e da configuração/ajuste do equipamento.